UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES

Spécialité : PHYSIQUE DES SOLIDES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VII

par

Alain BONNOT

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : FLUORESCENCE ANISOTROPE ET ORIENTATION DE SPIN PAR POMPAGE OPTIQUE DANS LE SULFURE DE CADMIUM.

Soutenue le 27 Mai 1972 devant la Commission d'Examen :

M. P. AIGRAIN : Président

MM. J. FRIEDEL, C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. HAKEN : Examinateurs

UNIVERSITE DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ECOLE NORMALE
SUPERIEURE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES
Spécialité : PHYSIQUE DES SOLIDES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VII

par

Alain BONNOT

pour obtenir
le grade de Docteur ès-Sciences

Sujet de la Thèse : Fluorescence anisotrope et orientation de spin par pompage optique dans le Sulfure de Cadmium

Soutenue le : 27 MAI 1972 devant la Commission d'Examen

M. P. AIGRAIN	Président
MM. J. FRIEDEL	Examinateurs
C. BENOIT A LA GUILLAUME	
H. HAKEN	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur le Professeur NOZIERES qui m'a permis d'effectuer ce travail dans le Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur BENOIT A LA GUILLAUME qui a orienté cette étude. Sa grande expérience et ses conseils constants ont constitué une aide précieuse dans la réalisation de ce travail.

G. LAMPEL nous a incité à appliquer ses techniques de pompage optique au Sulfure de Cadmium car il était utile de tester cette méthode sur des niveaux excitoniques. La partie de notre travail consacrée à ce sujet a été le fruit d'une collaboration amicale très étroite avec G. LAMPEL et R. PLANEL. Je tiens à leur exprimer ici mes remerciements les plus sincères.

L'excellente qualité des échantillons de Sulfure de Cadmium dont nous disposions est à l'origine de tous les résultats que nous rapportons ici. Je remercie Monsieur MOULIN, de la Compagnie THOMSON C.S.F., de me les avoir gracieusement fournis.

Je remercie MM. STOFER et ROULET de m'avoir communiqué leurs résultats sur le calcul du coefficient de transmission du polariton.

Je remercie également les techniciens et chercheurs du Groupe de recombinaison radiative pour l'aide technique et les nombreux conseils qu'ils m'ont apportés.

Je remercie enfin Madame GIRARD qui a assuré avec beaucoup de gentillesse la frappe délicate de ce texte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550025_0022

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
Généralités	3
CHAPITRE II	
Méthodes expérimentales	
1. Etude de l'émission anisotrope	17
2. Pompage optique	20
CHAPITRE III	
Recombinaison radiative de l'exciton libre. Effets angulaires	
1. Mode mixte	21
2. Résultats expérimentaux	
a) Spectres d'émission	23
b) Effets angulaires	23
c) Variation avec la température	24
3. Interprétation	
a) Exciton piégé. Raie I_2	24
b) Exciton libre interdit. Raie A_F	25
c) Mode mixte de l'exciton libre. Forme de raie	26
d) Cas des échantillons impurs	36
CHAPITRE IV	
Recombinaison radiative avec émission de phonons	38
1. Analyse théorique des formes de raie	39
2. Polarisation des raies avec phonon	41
3. Résultats expérimentaux et interprétation	43
4. Réplique phonon acoustique de l'exciton libre	45
5. Raie $A_{n=2}$-LO	45

CHAPITRE V

Orientation de spin par pompage optique . 49

1. Etude théorique des probabilités d'absorption en lumière circulaire

a) Hamiltonien d'interaction avec le champ de rayonnement en lumière circulaire 50

b) Absorption en lumière circulaire due à des niveaux excitoniques. Cas du CdS 51

c) Spectres d'excitation du Sulfure de Cadmium 55

d) Taux d'orientation détecté en fluorescence en fonction du niveau primaire excité 56

2. Résultats expérimentaux

a) Exciton libre. Raie A_T et $A_{n=2}$-LO 58

b) Exciton piégé sur un donneur neutre. Raie I_{2A} 61

c) Exciton piégé sur un accepteur neutre. Raie I_{1A} 63

3. Effet d'un champ magnétique transverse. Effet Hanle 69

CONCLUSION 71

Appendice I 73

Appendice II 76

Appendice III 78

INTRODUCTION

Les semi-conducteurs II VI de type wurtzite tels que CdSe, CdS, ZnO ont été très étudiés ces dernières années. De nombreux résultats expérimentaux ont permis de préciser la structure de bande ce ces composés (2) (3) (4) (5).

Dans ces corps les excitons constituent de bons états pour décrire les premières excitations du cristal. Par des mesures d'absorption, de magnéto absorption et de réflectivité, Thomas et Hopfield ont mis en évidence les diverses séries excitoniques formées à partir des diverses bandes de valence (9). L'étude de la recombinaison radiative sur ces corps a été orientée principalement vers l'analyse des niveaux d'impuretés (28) et l'étude des mécanismes permettant l'obtention de l'effet laser (31) (32).

La recombinaison, grâce à la technique des spectres d'excitation, fournit des renseignements sur les processus de transfert de l'excitation entre les divers niveaux d'excitons libres ou piégés et permet de préciser les mécanismes de thermalisation (23).

L'anisotropie résultant de la présence d'un axe privilégié impose aux niveaux d'excitons des symétries bien précises. Les spectres de fluorescence des excitons libres, en polarisation parallèle à l'axe c sont très sensibles à la direction d'émission : mode mixte.

Jusqu'à présent il n'existait pas de théorie satisfaisante de la recombinaison radiative de l'exciton libre. L'étude du mode mixte de l'exciton libre peut permettre d'aborder ce problème.

La présence dans ces composés d'un champ cristallin fort lève complètement la dégénérescence des bandes de valence en centre de zone. Le pompage optique (33) doit donc conduire dans ces corps à une forte orientation du spin des porteurs créés. Le signe de l'orientation

observée constitue une justification supplémentaire des modèles de structure de bande et apporte de nombreux renseignements sur les niveaux d'excitons piégés.

La première partie de ce travail est donc consacrée à l'étude dans le CdS du spectre de fluorescence de l'exciton libre en fonction de l'a d'émergence. Nous proposons sur la base du formalisme polariton (18) un modèle permettant de rendre compte des formes de raie observées dans le cas des couplages intermédiaires. Ce modèle constitue la première tentative d'interprétation de la recombinaison des excitons.

Dans la seconde partie (Ch. IV) nous présentons une série de résultats expérimentaux sur la fluorescence avec émission de phonon des niveaux d'exciton interdits en transition directe (polarisation parallèle et propagation perpendiculaire à l'axe c).

Le cinquième chapitre est consacré à l'orientation de spin par pompage optique dans le CdS. Nos résultats montrent qu'il est possible de réaliser une telle orientation dans le cas d'excitons libres ou piégés. Nous montrons dans ce cas que le taux d'orientation théorique est de 100 % et que le signe de l'orientation est lié à la symétrie des niveaux considérés.

I. GENERALITES

1. STRUCTURE DE BANDE

Le Sulfure de Cadmium cristallise dans le système hexagonal du type Wurtzite. Les paramètres cristallins sont c = 6,179 Å dans la direction de l'axe optique du cristal et a = 4,137 Å dans la direction perpendiculaire. Le cristal n'admet pas de centre de symétrie et son groupe ponctuel est C_{6v}^4, ce qui correspond au groupe de symétrie de l'hexagone plan. La maille élémentaire représentée sur la Fig. 1 contient deux atomes de soufre et deux atomes de Cadmium.

Le problème de la structure de bande des composés du type Wurtzite a été abordé par de nombreux auteurs (2) (3) (4) (5) (6) (7). Dans la limite des liaisons fortes, les bandes de valence proviennent des orbitales de type p des anions. Le cristal présente un axe privilégié ce qui indique la présence d'un champ cristallin anisotrope. Les états de valence en centre de zone de Brillouin, résultant des deux anions par cellule unité, appartiennent aux représentations $\Gamma_5, \Gamma_1, \Gamma_6$ et Γ_3 du groupe ponctuel du cristal. Nous utilisons ici les notations de Koster (8). L'introduction du couplage spin-orbite lève encore des dégénérescences et les trois bandes supérieures sont constituées par trois niveaux distincts de dégénérescence 2 (6). Hopfield interprète les résultats d'absorption et de luminescence de CdS (9) (10) en assignant la symétrie Γ_9 à la bande la plus haute et Γ_7 aux deux autres bandes. Ces trois bandes ont été conventionnellement nommées : A pour la bande Γ_9, B pour la bande Γ_7 intermédiaire et C pour la troisième (Fig. 2). Gustche et Jahne (6) ont montré que les fonctions d'onde, pour ces trois bandes, peuvent être prises de la forme suivante :

$$A(\Gamma_9) \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(X+iY)\uparrow \qquad M = \frac{3}{2}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(X-iY)\downarrow \qquad M = \frac{-3}{2}$$

$$B(\Gamma_7) \qquad \sqrt{1-q_7^2}\ \frac{(X+iY)}{\sqrt{2}}\downarrow - q_7\ (Z)\uparrow \qquad M = \frac{1}{2}$$

$$\sqrt{1-q_7^2}\ \frac{(X-iY)}{\sqrt{2}}\uparrow + q_7\ (Z)\downarrow \qquad M = \frac{-1}{2}$$

$$C(\Gamma_7) \qquad -q_7\ \frac{(X+iY)}{\sqrt{2}}\downarrow - \sqrt{1-q_7^2}\,(Z)\uparrow \qquad M = \frac{1}{2}$$

$$-q_7\ \frac{(X-iY)}{\sqrt{2}}\uparrow + \sqrt{1-q_7^2}\,(Z)\downarrow \qquad M = \frac{-1}{2}$$

$X, Y, Z,$ sont des fonctions correspondant à des orbitales P_x, P_y, P_z, et $\uparrow$ et $\downarrow$ des fonctions de spin. Gutsche et Jahne ont calculé pour le CdS :

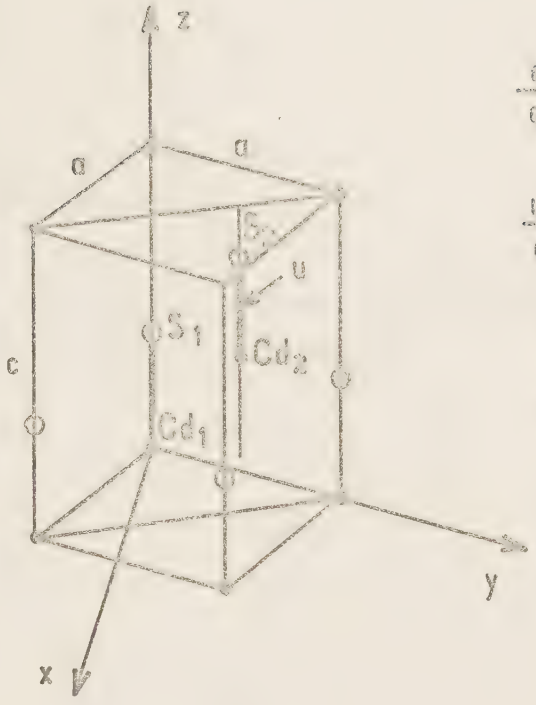
$$q_7^2 = 0{,}43$$

Les écarts en énergie entre les différentes bandes ont été déterminés expérimentalement (10) et sont donnés ci-dessous.

$$E_A - E_B = 0{,}016 \text{ eV} \qquad \text{à } T = 1{,}6\ ^\circ K$$
$$E_B - E_C = 0{,}057 \text{ eV}$$

Pour la bande de conduction, on fait l'hypothèse qu'elle provient des niveaux 5s du Cadmium. En présence du couplage spin-orbite, cette bande a la symétrie Γ_7 en centre de zone, avec les fonctions d'onde : $S\uparrow$ et $S\downarrow$. La bande interdite déterminée

	x	y	z
Cd_1	0	0	0
Cd_2	$\frac{a\sqrt{3}}{6}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{c}{2}$
S_1	0	0	u
S_2	$\frac{a\sqrt{3}}{6}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{c}{2}+u$



$\frac{c}{a} = 1{,}63$

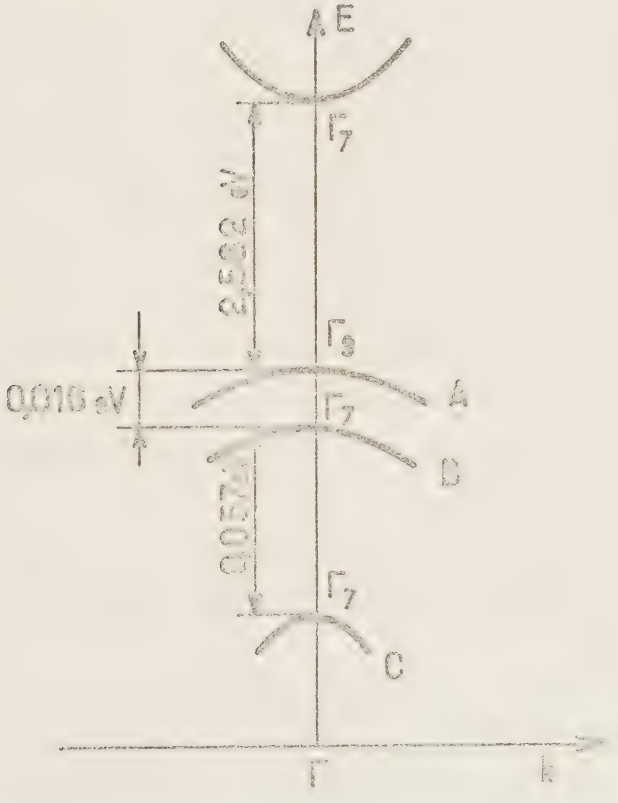
$\frac{u}{c} = 0{,}375$

○ S

• Cd

Maille élémentaire du CdS

Fig_1



Structure de bande du CdS

Fig_2

expérimentalement est estimée à :

$$E_g = 2{,}582 \text{ eV}$$

Thomas et Hopfield ont mesuré en absorption et magnétoabsorption (9) les masses effectives de la bande de valence A et de la bande de conduction. La bande de conduction est isotrope tandis que la bande de valence présente une forte anisotropie de masse comme on peut le constater dans le tableau ci-dessous :

Bande de conduction	$m_e = 0{,}2\ m_o$
Bande de valence A	$m_h^A \parallel = 5\ m_o$ $m_h^A \perp = 0{,}7\ m_o$

(I,1,1)

m_o est la masse de l'électron libre.

Le Sulfure de Cadmium se présente donc comme un semi-conducteur à grande bande interdite, anisotrope et possédant des transitions optiques dans le domaine visible. Ces transitions correspondent aux premières excitations du système dans lequel un électron est créé dans la bande de conduction en même temps qu'on laisse un trou dans une bande de valence. La constante diélectrique statique de valeur relativement faible – $\varepsilon_s = 9{,}3$ (11) – renforce l'interaction électrostatique entre l'électron et le trou. On s'attend alors à des effets d'excitons assez marqués d'autant plus que les énergies de liaison sont grandes étant donnée la valeur assez forte des masses.

2. RAPPELS SUR LA THEORIE DES EXCITONS. APPLICATION AU CdS

Dans un cristal parfait, invariant par translation, on ne peut représenter les états stationnaires d'excitation électronique par des états localisés en divers points de la matrice. Les vrais états stationnaires doivent être des combinaisons linéaires d'états localisés,

caractérisés par un vecteur d'onde du réseau réciproque. Prenant en compte l'interaction électron-trou, les fonctions d'onde des premiers états excités qui diagonalisent l'hamiltonien, sont donnés par (I2) :

$$\Psi_{\lambda\vec{K}} = N^{-1/2} \sum_{l} U_{\lambda\vec{K}}(l) \sum_{\vec{m}} \exp(i\vec{K}.\vec{m}).A(\vec{m},\vec{m+l})$$

où $A(\vec{m},\vec{m+l})$ est un produit antisymétrisé de fonctions d'onde (du type Wannier) dans lequel on a N-1 électrons dans la bande de valence et un électron du site m est transféré au site l dans la bande de conduction. Ceci est équivalent à un électron de conduction au site l et un trou au site m. Si l'électron et le trou sont assez peu liés (Excitons de Wannier) et dans l'approximation de la masse effective, cette fonction d'onde peut se mettre sous la forme :

$$\Psi_{\lambda\vec{K}} = \sum_{\vec{k}} \mathcal{U}_{\lambda}(\vec{k}) \phi_{c,\vec{k}+\vec{k}_m(K),\sigma}(\vec{r}_e) \; \phi_{v,-\vec{k}-\vec{k}_m(K)+\vec{K},-\sigma'}(\vec{r}_e) \qquad (I,2,1)$$

On a remplacé dans cette expression les produits antisymétrisés à N particules par les produits de fonctions de Bloch des deux particules concernées. ϕ_c est la fonction d'onde de l'électron créé dans la bande de conduction et ϕ_v est la fonction d'onde de l'électron non apparié dans la bande de valence, σ et $-\sigma'$ sont des indices correspondant aux variables de spin : σ' est le spin de l'électron enlevé. La fonction $\mathcal{U}_{\lambda}(\vec{k})$ est la transformée de Fourier de la fonction enveloppe $U_{\lambda\vec{K}}(\vec{l})$. Pour un semi-conducteur à "gap direct", on a :

$$k_m(\vec{K}) = \frac{m_e}{m_e + m_h} \vec{K}$$

où m_e et m_h sont respectivement les masses d'électron et de trou

l'énergie correspondante au niveau décrit par la fonction d'onde (I,2,1) est :

$$E_{\lambda K} = E_g - E_\lambda + \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*}$$

$$m^* = m_e + m_h$$

La fonction $U_\lambda(\vec{r})$ est une fonction d'atome d'hydrogène modifiée, il en résulte :

$$E_\lambda = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 \lambda^2} \qquad \text{avec} \qquad \mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$$

La distance moyenne de l'électron et du trou dans le premier niveau d'exciton est donnée par le rayon de Bohr de la fonction enveloppe, soit :

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \varepsilon_s}{\mu e^2}$$

En posant :

$$p_e = \frac{m_h}{m_e + m_h}$$

$$p_h = \frac{m_e}{m_e + m_h}$$

et si on introduit les parties périodiques des fonctions de Bloch de l'électron et du trou, la fonction d'onde (I,2,1) s'écrit :

$$\Psi_{\lambda \vec{K}} = \exp i\vec{K}.\vec{R} \sum_k \mathcal{U}_\lambda(\vec{k}).u_{c,\vec{k}+p_h\vec{K},\sigma}(\vec{r}_e)\; u_{v,p_e\vec{K}-\vec{k},-\sigma},(\vec{r}_h)$$

avec $$\phi_{c,\vec{k}+p_h\vec{K}}(r_e) = \exp i(\vec{k}+p_h\vec{K}).u_{c,\vec{k}+p_h\vec{K}}(\vec{r}_e)$$

$$\phi_{v,\vec{k}+p_e\vec{K}}(\vec{r}_h) = \exp i(\vec{k}+p_e\vec{K})\, u_{v,\vec{k}+p_e\vec{K}}(\vec{r}_h)$$

et $$\vec{R} = \frac{m_e\vec{r}_e + m_h\vec{r}_h}{m_e + m_h}$$

(I,2,2)

On peut développer les fonctions de Bloch au voisinage du centre de zone à $k=(0,0,0)$

$$u_{cj,k'} = \sum_{n,i} \alpha^{ni}_{cj,k'}\, u_{ni,o}$$

$$u_{vj,k'} = \sum_{n,i} \alpha^{ni}_{vj,k'}\, u_{ni,o}$$

où la somme est étendue à toutes les bandes, n est un indice de bande et i un indice de dégénérescence dans une bande donnée. Pour k' petit on a :

$$\alpha^{ni}_{cj,\vec{k}} = \delta_{ni,cj} + \vartheta^{ni}_{cj}(\vec{k})$$

$$\alpha^{ni}_{vj,\vec{k}} = \delta_{ni,vj} + \vartheta^{ni}_{vj}(\vec{k})$$

Pour une bande donnée, les $u_{ni,o}$ se transforment entre elles sous l'effet des opérations de symétrie du cristal. Les excitons de vecteur d'onde nul appartiennent à une représentation irréductible du groupe ponctuel du cristal. La fonction enveloppe hydrogénoïde peut se développer sur les bases de ces diverses représentations :

$$\Gamma_{env} = \sum_{i} \Gamma_i$$

Si Γ_v et Γ_c sont les représentations des bandes de valence et de conduction, alors les états d'exciton correspondant à une fonction enveloppe donnée se réduisent sur les représentations irréductibles du groupe ponctuel selon le produit suivant (13) (14) :

$$\Gamma_{exc} = \Gamma_{env} \times \Gamma_v \times \Gamma_c$$

On obtient, par exemple, pour le niveau $\lambda=1$ de l'exciton A, c'est-à-dire l'exciton formé à partir d'un électron de conduction et un

trou de la bande de valence A avec une fonction enveloppe S :

$$\Gamma_{env} = \Gamma_1 \qquad \Gamma_v = \Gamma_9 \qquad \Gamma_c = \Gamma_7$$

$$\Gamma_{exc} = \Gamma_1 \times \Gamma_7 \times \Gamma_9 = \Gamma_5 + \Gamma_6$$

Le détail de la décomposition des divers niveaux d'excitons est donné dans le tableau (I,2,3).

		A	B	C
n = 1	1 S	$\Gamma_5+\Gamma_6$	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_5$	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_5$
n = 2	2 S	$\Gamma_5+\Gamma_6$	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_5$	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_5$
	$2P_o$	$\Gamma_5+\Gamma_6$	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_5$	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_5$
	$2P_{\pm}$	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5+\Gamma_6$	$\Gamma_1+\Gamma_2+2\Gamma_5+\Gamma_6$	$\Gamma_1+\Gamma_2+2\Gamma_5+\Gamma_6$

(I,2,3)

3. TRANSITIONS OPTIQUES. REGLES DE SELECTION

L'interaction avec le champ de rayonnement est décrite par l'hamiltonien suivant (15) :

$$H_{opt} = \sum_i \frac{e}{c} \vec{A}_i \vec{p}_i$$

dans lequel $\vec{A}$ est le potentiel vecteur du champ électromagnétique écrit dans une jauge où div $\vec{A}=0$, et i un indice de particules.

La probabilité de transition optique entre un exciton $|\lambda, K\rangle$ et l'état fondamental du cristal, $|0\rangle$, est gouvernée par un élément de matrice M, du type :

$$M = \langle \psi_{\lambda K} | H_{opt} | 0 \rangle \qquad (I,3,1)$$

Compte tenu de la forme (I,2,1) de la fonction d'onde de l'exciton cet élément de matrice s'écrit, en ignorant la dépendance en temps :

$$M = \sum_{\vec{k}} \mathcal{U}_\lambda(\vec{k}) \langle \phi_{c,\vec{k}+\vec{k}_m(\vec{K}),\sigma} | H_{opt} | \phi_{v,\vec{k}+\vec{k}_m(\vec{K})-\vec{K},\sigma'} \rangle$$

Dans l'élément de matrice ci-dessus, ϕ_c est la fonction d'onde de l'électron créé dans la bande de conduction et ϕ_v la fonction d'onde de l'électron détruit dans la bande de valence.

Nous prenons le potentiel vecteur d'une onde plane :

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \exp i\vec{q}.\vec{r} + \text{c.c.}$$

$$M = \frac{e}{c} \vec{A}_0 . \sum_{\vec{k}} \int \mathcal{U}_\lambda(\vec{k}) \exp i(\vec{q}-\vec{K}).\vec{R} \langle u_{c,\vec{k}+\vec{k}_m(\vec{K})} | \vec{p} | u_{v,\vec{k}+\vec{k}_m(\vec{K})-\vec{K}} \rangle . d\vec{R}$$

soit :

$$M = \frac{e}{c} \vec{A}_0 . \sum_{\vec{k}} \mathcal{U}_\lambda(\vec{k}) \langle u_{c,\vec{k}+\vec{k}_m(\vec{K})} | \vec{p} | u_{v,\vec{k}+\vec{k}_m(\vec{K})-\vec{K}} \rangle \delta_{\vec{K},\vec{q}} \delta_{\sigma,\sigma'}$$

$$M = \frac{e}{c} \vec{A}_0 . \sum_{\vec{k}} \mathcal{U}_\lambda(\vec{k}) \langle u_{c,\vec{k}+\vec{k}_m(\vec{q})} | \vec{p} | u_{v,\vec{k}+\vec{k}_m(\vec{q})-\vec{q}} \rangle \delta_{\sigma,\sigma'} \qquad \text{(I,3,2)}$$

Posons :

$$\vec{p}_0 = \lim_{\vec{k}\to 0} \langle u_{c,\vec{k}} | \vec{p} | u_{v,\vec{k}} \rangle$$

$$\vec{\vec{M}} = \lim_{\vec{k}\to 0} \langle u_{c,\vec{k}} | \vec{p}.\vec{\nabla}_k | u_{v,\vec{k}} \rangle$$

$$\vec{\vec{N}} = \lim_{k\to 0} \langle u_{c,\vec{k}} | \vec{\nabla}_k.\vec{p} | u_{v,\vec{k}} \rangle$$

Le développement, au premier ordre inclus, de l'élément de matrice (I,3,2) donne :

$$M = \vec{A}_0 . \sum_{\vec{k}} \mathcal{U}_\lambda(\vec{k}) \left\{ \vec{p}_0 + \vec{k}.(\vec{M}+\vec{N}) + \ldots \right\} \delta_{\sigma_e+\sigma_h}$$

soit :

$$M = \vec{A}_0 . \left\{ (U_\lambda(0))\vec{p}_0 + (\vec{M}+\vec{N}).(\overrightarrow{\nabla_\ell U_\lambda(\ell)})_{\ell=0} + \ldots \right\} \delta_{\sigma_e+\sigma_h} \qquad (I,3,3)$$

Dans l'expression (I,3,3) nous nous sommes placés dans une représentation "électron-trou" en ce qui concerne le spin des particules.

Les règles de sélection se déduisent du calcul aux divers ordres successifs de l'élément de matrice (I,3,2). Par exemple, un exciton de fonction enveloppe paire (niveaux S) est permis à l'ordre 0 tandis qu'un exciton de fonction enveloppe impaire (P,..) est interdit à l'ordre 0 mais permis au premier ordre ; on considère dans ce cas que la transition est permise. On ne tient pas compte dans ce calcul de la valeur finie non nulle du vecteur d'onde du photon.

Il est possible de prévoir plus directement, dans l'approximation des transitions verticales, les règles de sélection en utilisant la théorie des groupes. L'élément de matrice (I,3,1) est un scalaire : il appartient à une représentation Γ_1 du groupe ponctuel du cristal. De même l'état fondamental est complétement symétrique, il correspond aussi à la représentation Γ_1 . L'état excitonique se transforme comme les fonctions de base d'une représentation Γ_{exc} qui se décompose sur les représentations irréductibles du cristal (tableau (I,2,3)). Pour une direction de polarisation donnée, l'opérateur $\vec{A}.\vec{p}$ se réduit sur les représentations irréductibles. Si donc la décomposition du produit $\Gamma_{exc} \times \Gamma_{opt}$ contient la représentation Γ_1 la transition est permise par la symétrie, dans le cas contraire, elle est interdite. Il faut noter que la transition peut être permise par la symétrie mais néanmoins interdite si l'élément

de matrice (I,3,2) est analytiquement nul. Nous donnons ci-dessous les règles de sélection dans le cas du groupe C_{6v}^{A} pour les divers niveaux d'exciton.

Polarisation parallèle à l'axe C : $\Gamma_{opt} = \Gamma_1$

Polarisation perpendiculaire à l'axe C : $\Gamma_{opt} = \Gamma_5$

	E // C	E ⊥ C
Niveaux permis	Γ_1	Γ_5
Niveaux interdits	$\Gamma_2^+, \Gamma_3^+, \Gamma_4^+, \Gamma_6$	

(I,3,4)

En comparant avec les résultats consignés dans le Tableau (I,2,3), il vient :

		A	B	C
n=1	1 S	⊥	⊥, //	⊥, //
n=2	2 S	⊥	⊥, //	⊥, //
	$2P_o$	⊥	⊥, //	⊥, //
	$2P_{\pm}$	⊥, //	⊥, //	⊥, //

(I,3,5)

Pour une propagation parallèle à l'axe C les deux états X et Y appartenant à une représentation Γ_5 sont couplés au champ de photons et peuvent rayonner avec une polarisation ε_x et ε_y respectivement (Fig. III) ; ces deux états sont transverses, c'est-à-dire que la polarisation qu'ils induisent dans le cristal est perpendiculai

à la direction de propagation. Par contre, si on considère une propagation dans une direction perpendiculaire à l'axe C, par exemple parallèle à l'axe O_x l'axe C étant dirigé suivant O_z, l'exciton X est longitudinal donc il n'est pas couplé au champ de photons, alors que l'exciton Y est transverse et peut rayonner avec une polarisation ε_y (Fig. 3). On a le résultat inverse dans le cas d'une propagation parallèle à O_y. Donc si on prend en compte l'interaction avec le champ électromagnétique, les deux états de symétrie Γ_5 restent dégénérés dans la direction k_z. Dans les directions k_x et k_y la dégénérescence est levée : c'est le "splitting" longitudinal transverse. On peut montrer qu'une onde de polarisation longitudinale, de grand vecteur d'onde, polarise au premier ordre le réseau localement. Il en résulte dans l'hamiltonien un terme d'énergie potentielle grand. Une onde transverse ne crée pas de polarisation locale au premier ordre. Une onde longitudinale a donc une énergie plus grande qu'une onde transverse (16) (17). En fait, la situation est plus complexe car en centre de zone on ne peut distinguer les excitations transverses des excitations longitudinales et les deux modes doivent rester dégénérés à $k=0$. La solution exacte de ce problème est donnée par la diagonalisation exacte du hamiltonien complet du système exciton photon à savoir :

$$H_t = H_{exc} + H_{ray} + H_{opt}$$

où H_{exc} est l'hamiltonien des excitons dans le cristal, H_{ray} l'hamiltonien du champ de rayonnement et H_{opt} l'hamiltonien d'interaction des excitons avec les photons. En introduisant une nouvelle quasi particule : la polariton, ou exciton "habillé" de photons, Hopfield (18) a pu résoudre ce problème. Nous allons donner ici les principaux résultats de la théorie d'Hopfield.

4. INTERACTION EXCITON-PHOTON : LE POLARITON

Les excitons sont des quasi-particules à spin entier, on peut les considérer comme des bosons. Hopfield considère que les excitons peuvent jouer le rôle d'un champ de polarisation classique. De la

densité de lagrangien d'un diélectrique classique infini en interaction avec un champ électromagnétique, il déduit l'hamiltonien du système :

$$H_t = \sum_{k\lambda} \left\{ \hbar c|k| \left(a^+_{k\lambda} a_{k\lambda} + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_k \left(b^+_{k\lambda} b_{k\lambda} + \frac{1}{2}\right) \right.$$

$$+ i \frac{\hbar\omega_k^2 (4\pi\beta)^{1/2}}{2(c|k|\omega_k)^{1/2}} \left[\left(a^+_{k\lambda} b_{k\lambda} - a_{k\lambda} b^+_{k\lambda}\right) + \left(a_{-k\lambda} b_{k\lambda} - a^+_{-k\lambda} b^+_{k\lambda}\right) \right]$$

$$\left. + \pi\beta\omega_k^2 \frac{\hbar}{c|k|} \left[a_{k\lambda} a^+_{k\lambda} + a^+_{k\lambda} a_{k\lambda} + a^+_{-k\lambda} a^+_{k\lambda} + a_{k\lambda} a_{-k\lambda} \right] \right\} \qquad (I,4,1)$$

où $a_{k\lambda}$ et $b_{k\lambda}$ sont des opérateurs créations et annihilation de photons et d'excitons. Les opérateurs de champ s'expriment en fonction des mêmes opérateurs par :

- Potentiel vecteur $$A = \left(\frac{2\pi c\hbar}{V|k|}\right)^{1/2} \sum_{k\lambda} \varepsilon_\lambda \left(a_{k\lambda} e^{i\vec{k}\vec{r}} + a^+_{k\lambda} e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right)$$

- Polarisation $$P = \left(\frac{\hbar\omega_k \beta}{2V}\right)^{1/2} \sum_{k\lambda} \varepsilon_\lambda \left(b_{k\lambda} e^{i\vec{k}\vec{r}} + b^+_{k\lambda} e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right)$$

ω_k est l'énergie des excitons de vecteur d'onde $\vec{k}$, $4\pi\beta$ est la force d'oscillateur de la transition reliée directement à l'élément de matrice (I,3,1).

L'hamiltonien (I,4,1) est invariant par translation, et les modes de polarisations différentes ne sont pas couplés. Les modes stationnaires du système sont donc caractérisés par un vecteur d'onde. Du point de vue du vecteur d'onde total du système k, il est équivalent de créer un exciton ou un photon de vecteur d'onde k, et de détruire un exciton ou un photon de vecteur d'onde $-k$. En conséquence, les opérateurs annihilation k des modes propres peuvent s'écrire en fonction des opérateurs création $-k$ et des

$\langle \vec{p} \rangle \cdot \vec{\varepsilon}_x \neq 0$

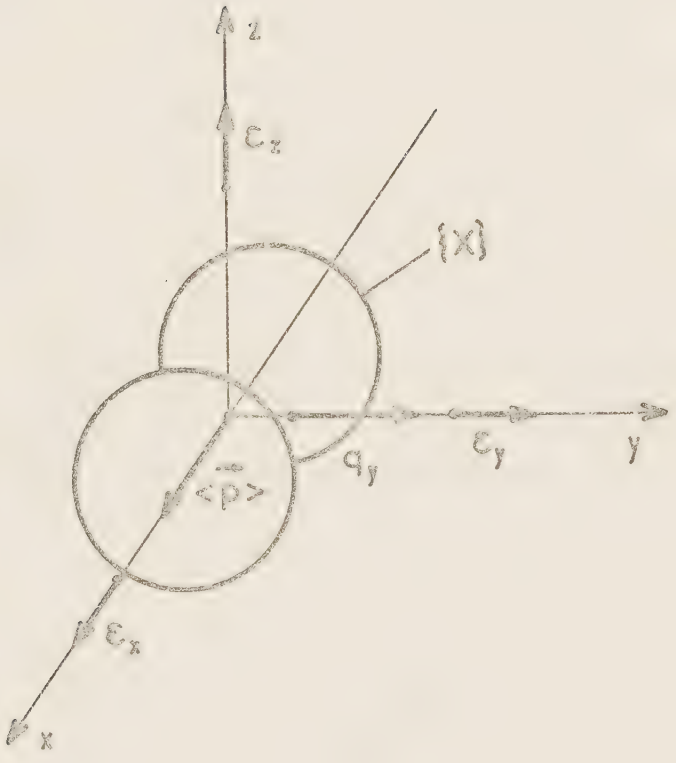
$\langle \vec{p} \rangle \cdot \vec{\varepsilon}_y = 0$

$\langle \vec{p} \rangle \cdot \vec{\varepsilon}_z = 0$

$\langle \vec{p} \rangle \wedge \vec{q}_x = 0$

$\langle \vec{p} \rangle \wedge \vec{q}_y \neq 0$

$\langle \vec{p} \rangle \wedge \vec{q}_z \neq 0$



Rayonnement d'un exciton ayant une fonction d'onde de symétrie {X}

Fig. 3

opérateurs annihilation k des photons et des excitons. Il y a deux modes propres pour un vecteur d'onde donné et une polarisation donnée λ :

$$\begin{aligned} \alpha_{k,1} &= C_{11}\, a_{k\lambda} + C_{12}\, b_{k\lambda} + C_{13}\, a^{+}_{-k\lambda} + C_{14}\, b^{+}_{-k\lambda} \\ \alpha_{k,2} &= C_{21}\, a_{k\lambda} + C_{22}\, b_{k\lambda} + C_{23}\, a^{+}_{-k\lambda} + C_{24}\, b^{+}_{-k\lambda} \end{aligned} \qquad (I,4,2)$$

Les opérateurs annihilation ainsi définis obéissent à l'équation :

$$[\alpha_k, H] = E_k \alpha_\kappa \qquad (I,4,3)$$

La résolution de l'équation (I,4,3) donne l'énergie des états stationnaires du système ainsi que les coefficients $C_{ij}(k)$ de la transformation (I,4,2). L'énergie des modes est donnée par :

$$\frac{c^2 k^2}{E_k^2} = 1 + \frac{4\pi\beta}{1 - \dfrac{E_k^2}{\hbar^2 \omega_k^2}} \qquad (I,4,4)$$

La relation de dispersion $E(k)$ des polaritons est donnée Fig. 4 . On remarque qu'aux faibles valeurs du vecteur d'onde la branche supérieure est genre exciton et la branche inférieure est genre photon. La situation s'inverse progressivement quand le vecteur d'onde augmente. Au voisinage du point de croisement des modes non couplés, le polariton a une probabilité égale d'être photon ou exciton. Les limites en énergie des deux branches sont :

$k \to 0$ $\quad E_1 \to 0$ (genre photon)

$\quad E_2 \to \omega_T \left(1 + \frac{4\pi\beta}{\varepsilon_s}\right)^{1/2}$ (genre exciton)

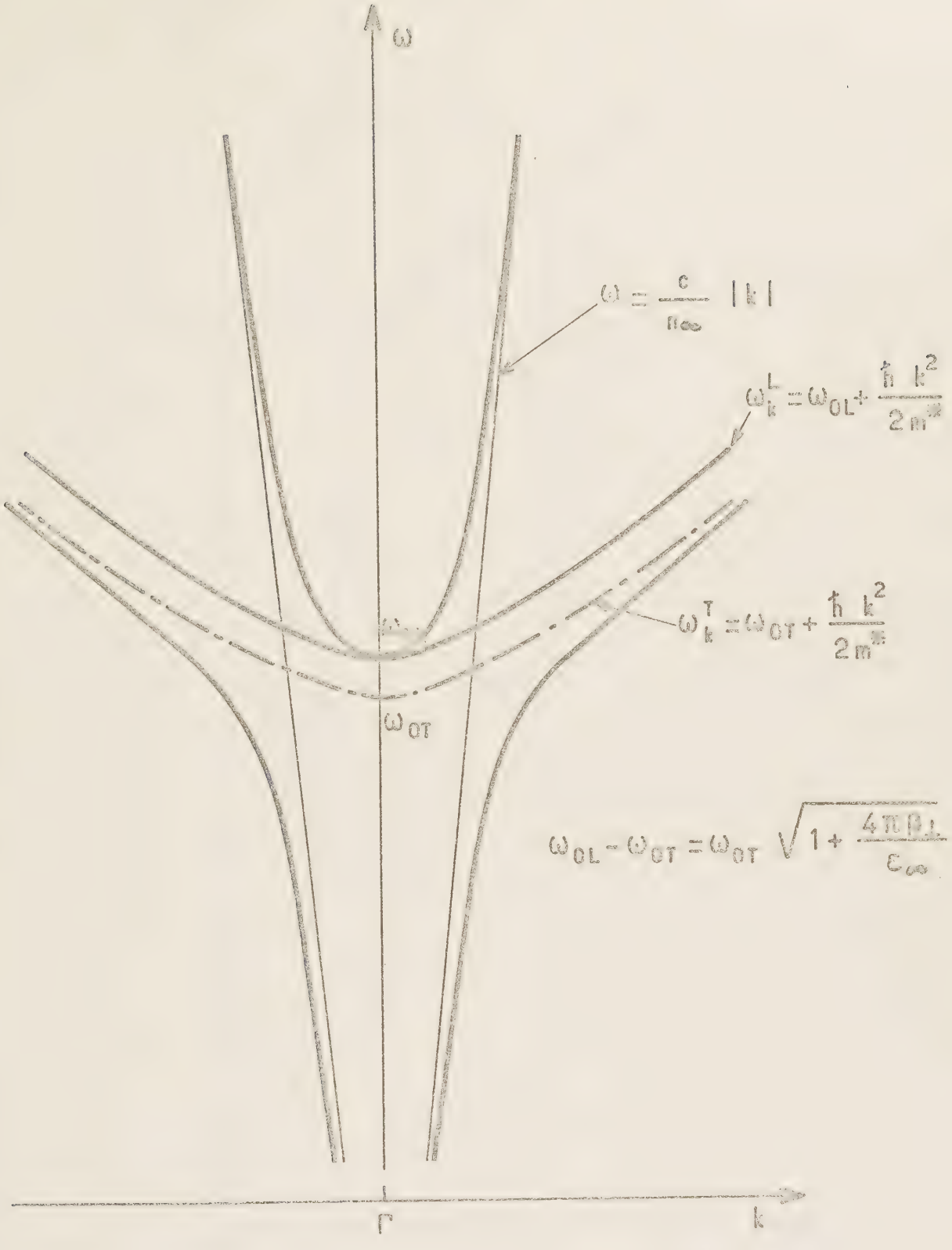
$k \to \infty$ $\quad E_1 \to \omega_k$ (genre photon)

$\quad E_2 \to \frac{c}{\varepsilon_\infty^{1/2}} |k|$ (genre exciton)

En supposant que les excitons transverses et longitudinaux restent dégénérés en centre de zone, on vérifie dans ce modèle que la dégénérescence est levée pour les grandes valeurs du vecteur d'onde et on en déduit simplement :

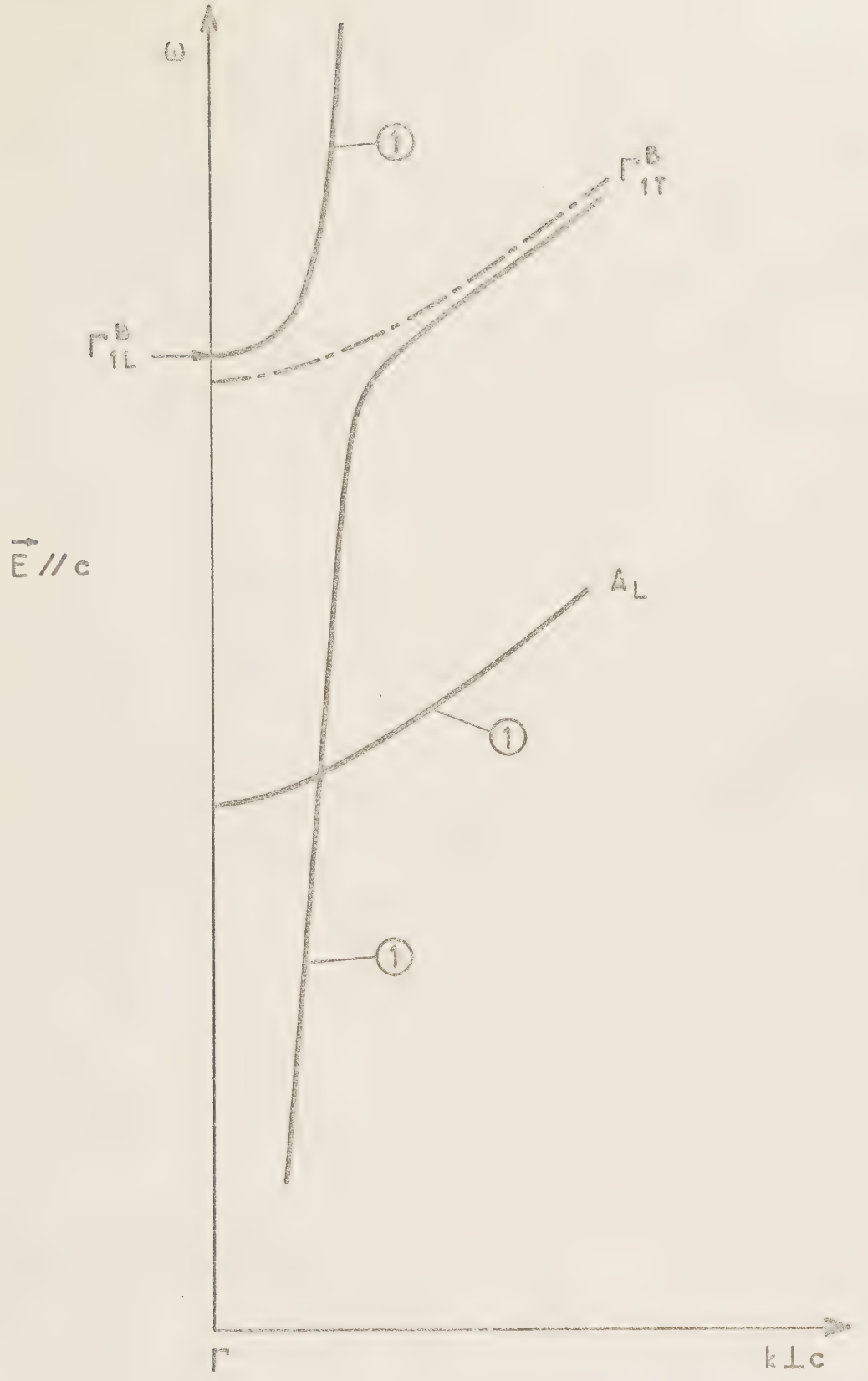
$$\omega_L = \omega_T \left(1 + \frac{4\pi\beta}{\varepsilon_s}\right)^{1/2} \qquad (I,4,5)$$

En conclusion de ce Chapitre, nous avons représenté dans les Figures 5 et 6 les relations de dispersion des deux premiers niveaux d'exciton ($A_{n=1}$ et $B_{n=1}$) dans le CdS, en tenant compte de l'effet polariton de la symétrie et de la direction de propagation.



Relation de dispersion des polaritons

Fig. 4



Dans les cercles sont indiqués les dégénérescences des modes

Fig. 5

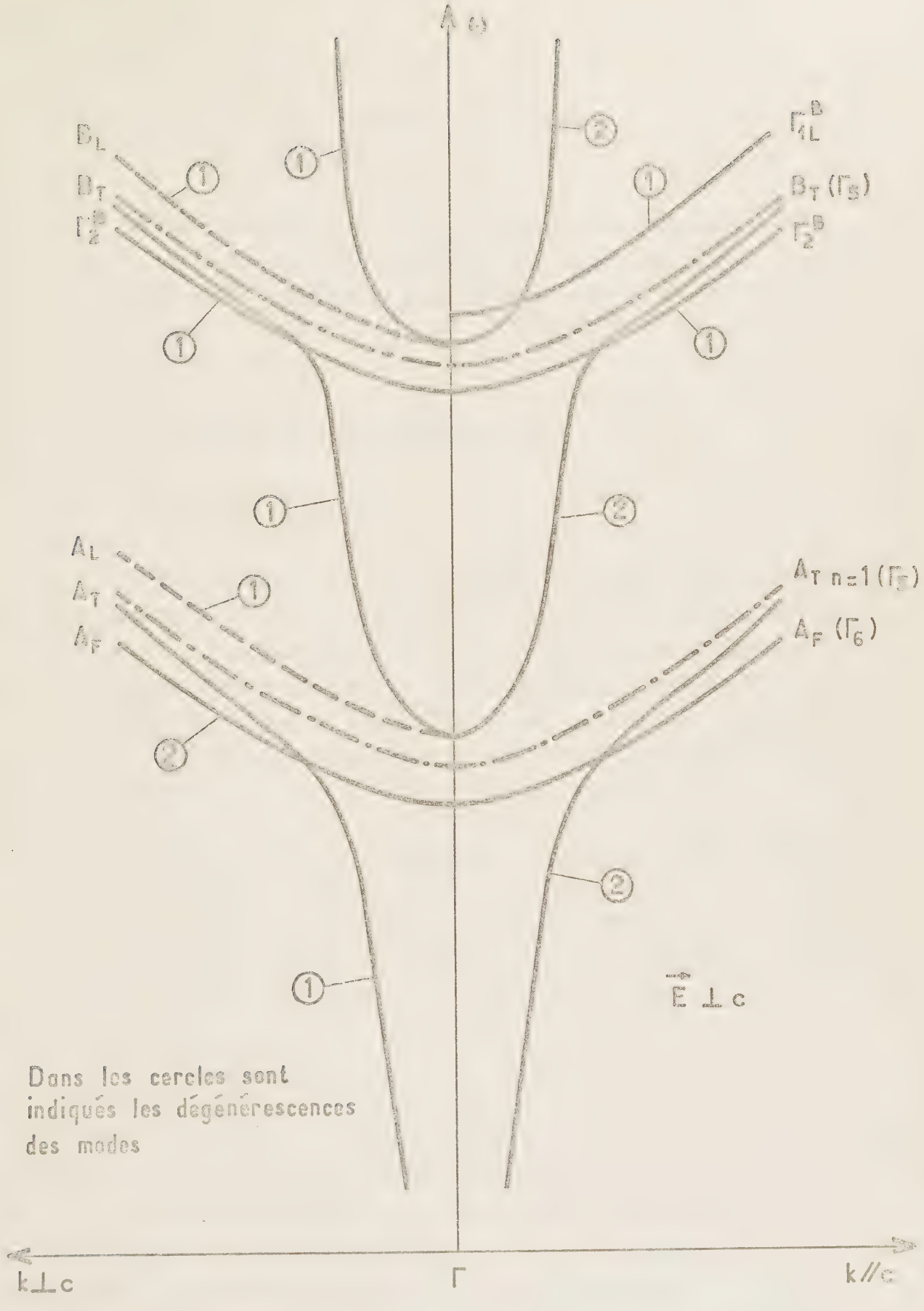

A (ω)
B_L
B_T
Γ_2^B
Γ_1L^B
B_T (Γ_5)
Γ_2^B
A_L
A_T
A_F
A_T n=1 (Γ_5)
A_F (Γ_6)
E ⊥ c
Dans les cercles sont indiqués les dégénérescences des modes
k⊥c
Γ
k//c

Fig. 6

II. METHODES EXPERIMENTALES

Les deux axes de notre étude, effets anisotropes dans l'émission intrinsèque et pompage optique, nous ont conduits à utiliser deux dispositifs expérimentaux différents. Nous allons les décrire sucessivement.

1. ETUDE DE L'EMISSION ANISOTROPE

a) Source d'excitation

Nous nous proposions de regarder la luminescence du Sulfure de Calmium en collectant la lumière émise dans un angle solide très faible ce qui nécessitait l'emploi d'une source très brillante. Nous avons donc choisi comme source d'excitation un laser à gaz. Les expériences ont été réalisées avec un laser Helium Cadmium fournissant une puissance lumineuse de 40mW à une longueur d'onde de 4.416 Å.

Le rayonnement issu du laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de 30 cm de distance focale (Fig. 7). Cette distance focale assez grande nous permet de pouvoir modifier aisément le diamètre de la tache sur l'échantillon et ainsi éviter de trop chauffer la région excitée.

b) Echantillons

Les échantillons étudiés dans ce cas sont obtenus par transport en phase vapeur. Dans ces conditions, les plaquettes obtenues, d'épaisseur variable entre 1 et 100 µ , ont l'axe C situé dans le plan de la grande face, parallèlement au côté le plus grand. Les surfaces brutes de croissance obtenues sont de très bonne qualité et on peut utiliser directement ces échantillons sans les polir chimiquement.

Ces échantillons sont collés en dehors de la région utile au moyen de laque d'argent sur la tête d'un cryostat, l'axe C du cristal étant parallèle à un plan horizontal.

c) Limitation de l'angle solide en réception. Détection

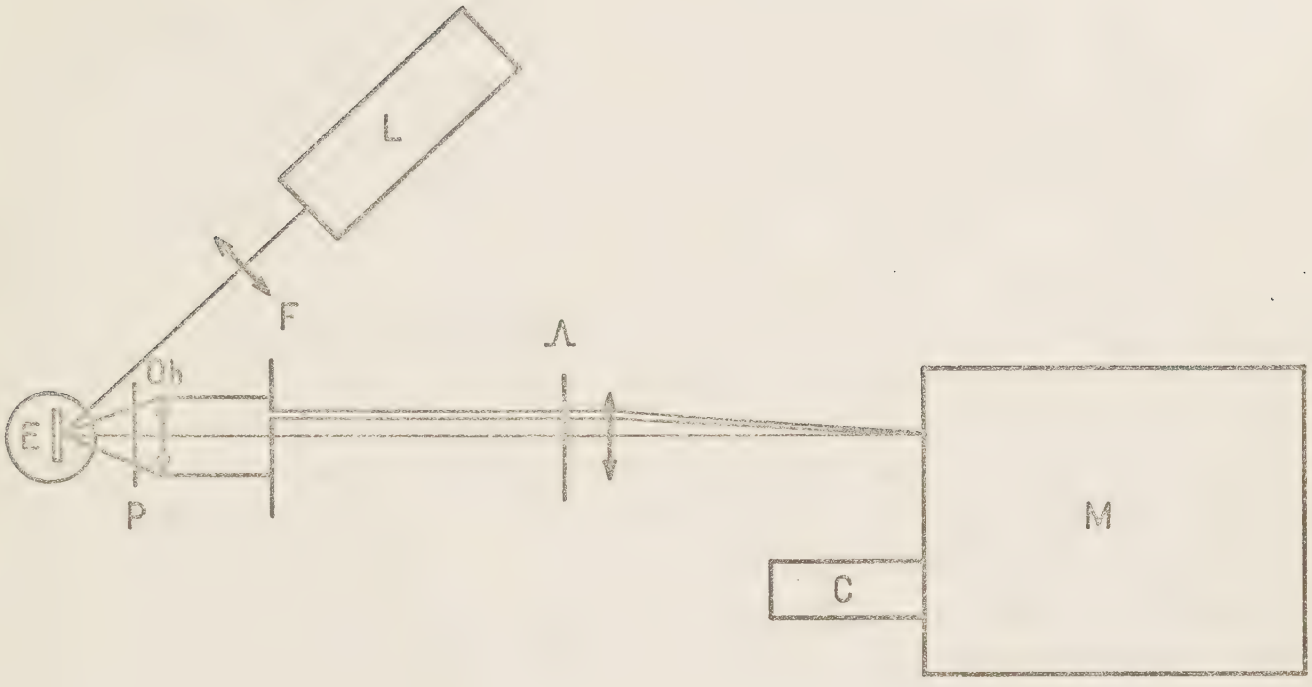
La sélection de la direction des photons émergeant exige l'utilisation d'une optique très stigmatique. Le point émissif de l'échantillon est placé au foyer d'un objectif de très bonne qualité optique. On dispose après l'objectif, dans le faisceau parallèle, une fente fine verticale, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe C du cristal. La lumière qui passe à travers la fente est alors dans ces conditions constituée par des photons émergeant du cristal avec un vecteur d'onde faisant approximativement un angle θ constant avec l'axe C. La valeur de cet angle est fixée par la distance d de la fente à l'axe optique du système. Si F est la distance focale de l'objectif, on a :

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{d}{F}$$

Pour obtenir des angles plus grands, on peut tourner le cryostat. On mesure alors l'angle en utilisant la réflection d'un pinceau lumineux sur la face utile de l'échantillon.

Un polariseur linéaire polaroïd de type HNP'B, est placé dans le faisceau avant l'objectif de façon à permettre l'enregistrement des spectres pour les deux directions de polarisation principales. La lumière collectée après la fente sélectrice est ensuite focalisée sur la fente d'entrée d'un spectroscope à réseau. On intercale dans le faisceau une lame quart d'onde convenable, dont les axes sont orientés à 45° de la direction du polariseur, la lumière est ainsi rendue circulaire et on évite alors les effets de polarisation dus au spectroscope.

A la sortie du spectroscope, le signal reçu sur un photomultiplicateur est analysé et enregistré par des techniques classiques.



C _ Photomultiplicateur
E _ Echantillon
F _ Fente verticale mobile
L _ Laser a gaz
M _ Spectroscope
P _ Polariseur linéaire
Λ _ Lame quart d'onde
Ob _ Objectif

Dispositif expérimental dans le cas de l'émission anisotrope

Fig _ 7

d) Température de l'échantillon

L'échantillon est soit refroidi parimmersion dans un cryostat à hélium liquide pompé (T = 1,6°K) soit par contact sur la tête d'un cryostat à température variable ($10°K \leqslant T \leqslant 300°K$). En ce qui concerne le cryostat à température variable, sa mise au point a été assez délicate et nous pensons utile d'un donner ici une description assez détaillée (fig. 8).

La tête porte-échantillon est refroidie par admission d'hélium liquide à travers un tube métallique fin. L'échange thermique est assuré au moyen d'un filtre en bronze fritté noyé dans la tête en cuivre. L'hélium gazeux est aspiré vers l'extérieur par une pompe à vibreur (type Reciproctor). Une vanne électromécanique, construite au laboratoire, est placée en amont de la pompe et permet de contrôler le débit de gaz. On peut aussi modifier aisément le débit de la pompe elle-même en variant la tension alternative d'attaque du vibreur.

La température de la tête est mesurée au moyen d'un thermocouple Or Fer/Chromel. Le point de référence du thermocouple est pris sur le vase à hélium (4°K). La tension du thermocouple est opposée à une tension de référence qui fixe la température. On utilise le signal d'erreur amplifié pour commander la vanne électromécanique, qui sert ainsi d'élément de régulation. Le thermocouple est placé le plus près possible de l'arrivée d'hélium liquide dans la tête de façon à obtenir la commande la plus rapide possible. La tête est de plus équipée d'un élément chauffant permettant d'une part des réchauffements rapides et d'autre part d'améliorer le fonctionnement dynamique de la régulation. On dispose aussi du débit de la pompe comme paramètre d'ajustement de l'équilibre de la régulation à une température donnée. La mesure précise de la température près de l'échantillon peut être faite avec n'importe quel thermomètre (thermocouple, Allen Bradley, thermomètre à GaAs,...) fixé sur la tête elle-même. Dans notre cas, nous avons utilisé simplement l'indication du thermocouple de régulation comme mesure de la température de l'échantillon.

Dans ces conditions, le système fonctionne parfaitement et permet

de réaliser toutes les températures entre 10°K et 300°K avec une précision de l'ordre de 0,1°K. Il peut être mis en oeuvre sur tout type de cryostat conventionnel. Il peut, en particulier, être installé dans une bobine supraconductrice.

On a pu dans ces conditions effectuer des enregistrements de spectres d'émission, en polarisation perpendiculaire et parallèle à l'axe C, pour diverses valeurs de l'angle de sortie et à diverses températures.

2. POMPAGE OPTIQUE

a) Source d'excitation

La source d'excitation est constituée par une lumière monochromatique à longueur d'onde variable. Elle est réalisée à partir d'une lampe HBO 75W suivie d'un monochromateur (Fig. 9). La fente de sortie du monochromateur d'excitation est utilisée comme objet source. On refait l'image de cette source sur l'échantillon à l'aide d'un miroir elliptique hors d'axe. On intercale dans l'espace intermédiaire un polariseur linéaire et une lame quart d'onde convenablement placés pour réaliser une lumière polarisée circulaire droite ou gauche.

b) Echantillon

Nous avons utilisé un échantillon épitaxé CdS/CdS d'une épaisseur de 30μ environ. C'était le seul moyen d'avoir une face perpendiculaire à l'axe C, d'assez bonne qualité et de dimensions suffisantes.

La lumière de fluorescence est analysée par une lame quart d'onde et un polariseur linéaire. Pour éviter dans ce cas les effets de polarisation du spectroscope de réception, on maintient fixe le polariseur et on tourne la lame quart d'onde.

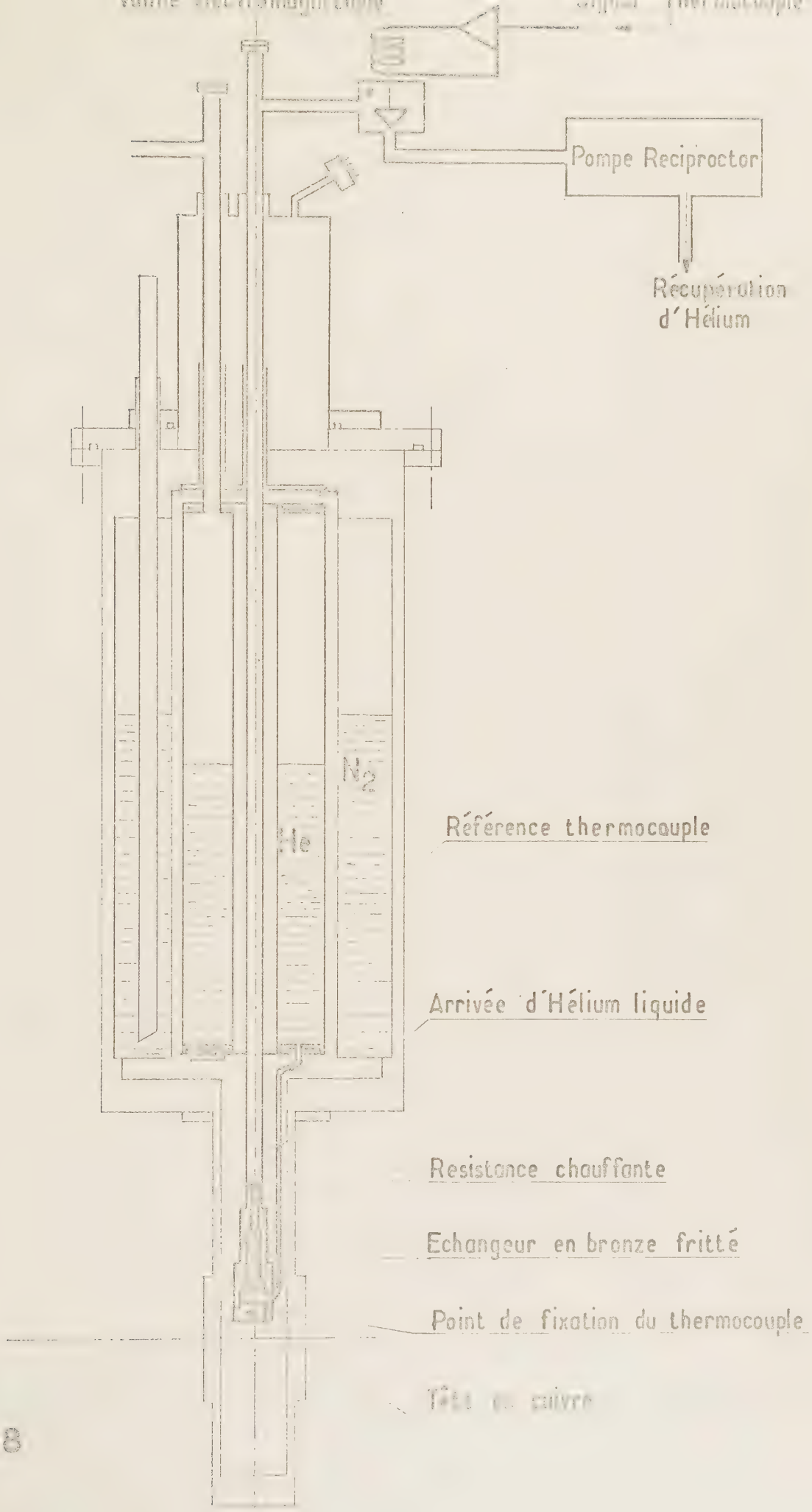
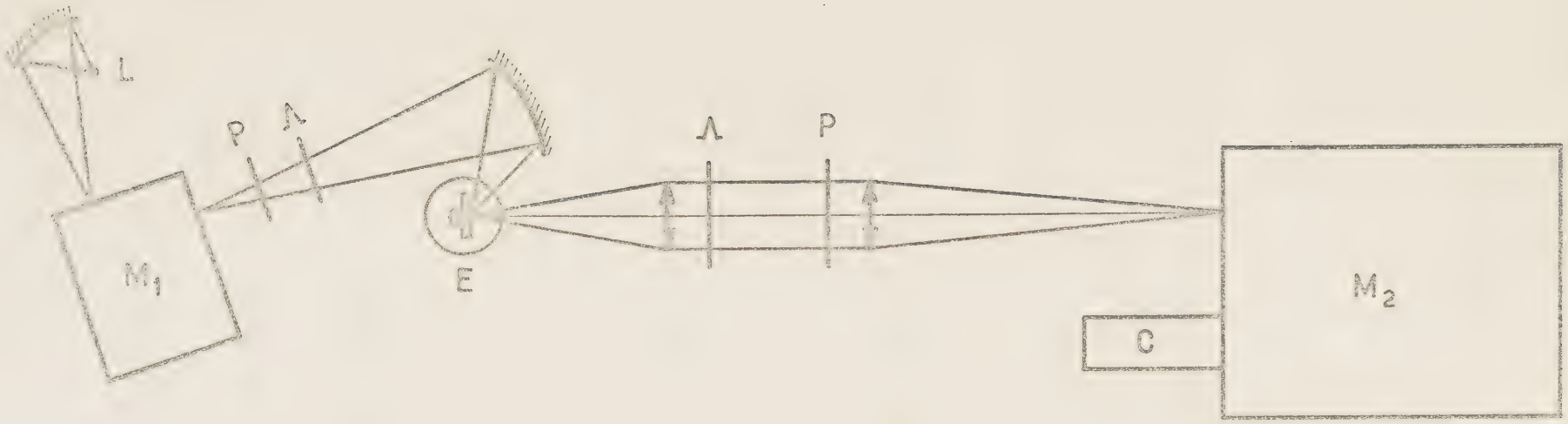

Pompe Reciproctor
Récupération d'Hélium
N_2
He
Référence thermocouple
Arrivée d'Hélium liquide
Resistance chauffante
Echangeur en bronze fritté
Point de fixation du thermocouple

Fig-8



C - Photomultiplicateur
E - Echantillon
L - Lampe HBO 75 W
M_1 - Monochromateur d'excitation
M_2 - Spectroscope de réception
P - Polariseurs linéaires
Λ - Lames quart d'onde

Schéma du dispositif expérimental dans le cas du pompage optique

Fig - 9

III. RECOMBINAISON RADIATIVE DE L'EXCITON LIBRE

EFFETS ANGULAIRES

1. MODE MIXTE

Nous nous restreignons ici au cas du niveau n=1 de l'exciton A. Notre travail expérimental a principalement porté sur l'étude la luminescence de ce niveau lorsque les photons émis ont une polarisation parallèle à l'axe (Fig.10). Les modes qui rayonnent dans ces conditions correspondent aux vibrations extraordinaires de la terminologie de l'optique cristalline classique.

Nous avons montré dans le premier chapitre comment ce niveau était découplé par le champ cristallin et le couplage spin-orbite. En propagation strictement perpendiculaire à l'axe, l'exciton $A_{n=1}$ de symétrie Γ_5 est découplé en deux modes : un mode transverse qui rayonne en polarisation perpendiculaire et un mode longitudinal non couplé au champ de photons. Pour une direction de propagation faisant un angle θ_e avec la normale à l'axe C (Fig.10), le mode transverse se maintient sans modification tandis que l'autre mode n'est ni longitudinal ni transverse pur : c'est ce qu'on appelle le mode mixte. Il peut se coupler au champ électromagnétique proportionnellement à la composante transverse de son dipôle. On peut vérifier aisément à partir de la formule (I,3,3) que l'intensité du couplage est donnée par :

$$M_{//} = M_{\perp} \sin\theta_i \qquad \text{(III,1,1)}$$

où θ_i est l'angle correspondant dans le cristal et n_e étant l'indice du cristal pour une vibration extraordinaire θ_i et θ_e sont reliés par la relation

$$n_e \sin\theta_e = \sin\theta_i$$

La force d'oscillateur du mode mixte peut s'exprimer en fonction

de la force d'oscillateur du mode transverse par la formule :

$$4\pi\beta_{//} = 4\pi\beta_{\perp}\sin^2\theta_i \qquad \text{(III,1,2)}$$

On peut appliquer la théorie du polariton au mode mixte. La relation de dispersion est donnée par :

$$\varepsilon(k,\omega) = \frac{c^2k^2}{\hbar^2\omega^2} = \varepsilon_{\infty//} + \frac{4\pi\beta}{1-\frac{\omega^2}{\omega_k^2}} \qquad \text{(III,1,3)}$$

En centre de zone, la différence des énergies entre le mode mixte et le mode longitudinal est :

$$\omega_L^2 - \omega_m^2 = \omega_m^2 \frac{4\pi\beta_{//}}{\varepsilon_{\infty//}}$$

soit d'après (III,1,2) :

$$\omega_L = \omega_m\left(1 + \frac{4\pi}{\varepsilon}\beta\sin^2\theta_i\right)^{1/2} \qquad \text{(III,1,4)}$$

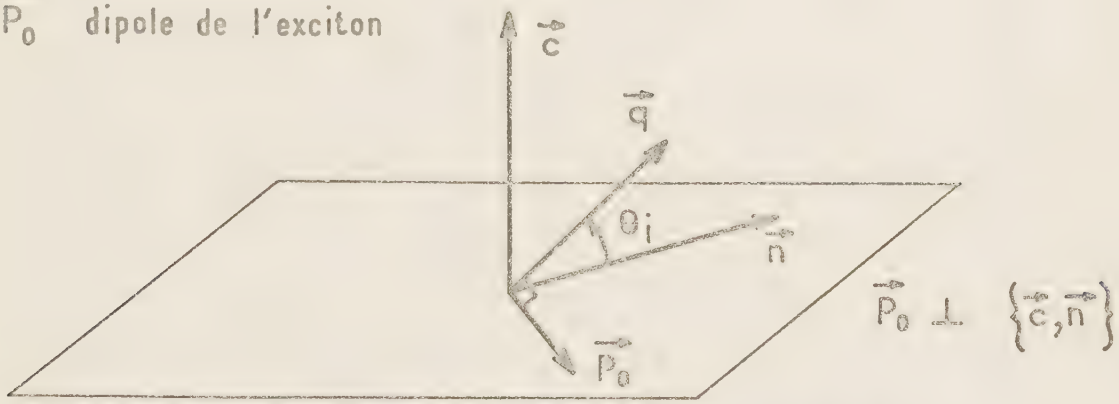
La relation de dispersion correspondant au mode mixte est représentée dans la Figure 11. n_0 et n_e sont les indices ordinaires et extraordinaires du cristal.

Ce mode a été initialement observé en absorption dans l'oxyde de zinc (ZnO) et dans le CdS par Thomas et Hopfield (9) (17). Il a pu être mis en évidence en fluorescence dans le ZnO par Weiher et Tait (19) et par nous-mêmes dans le CdS (20).

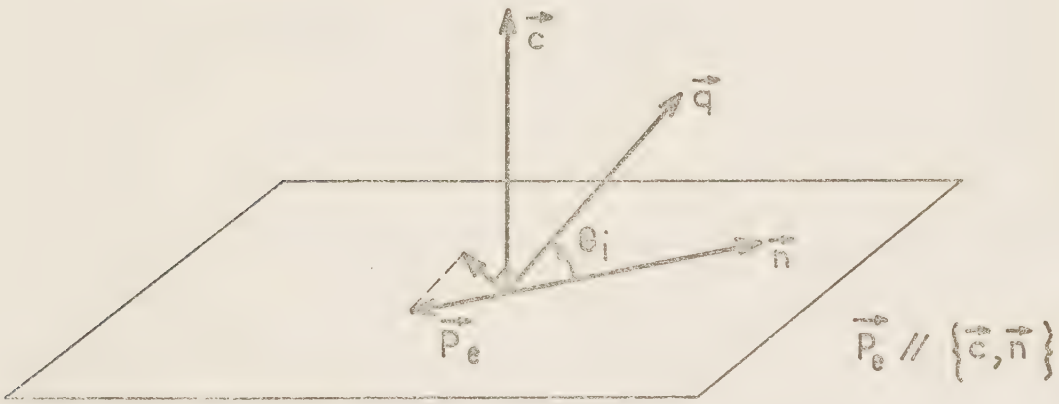
$\vec{q}$ vecteur d'onde du photon

$\vec{n}$ normale à l'axe c

$\vec{P}_e$, $\vec{P}_o$ dipole de l'exciton

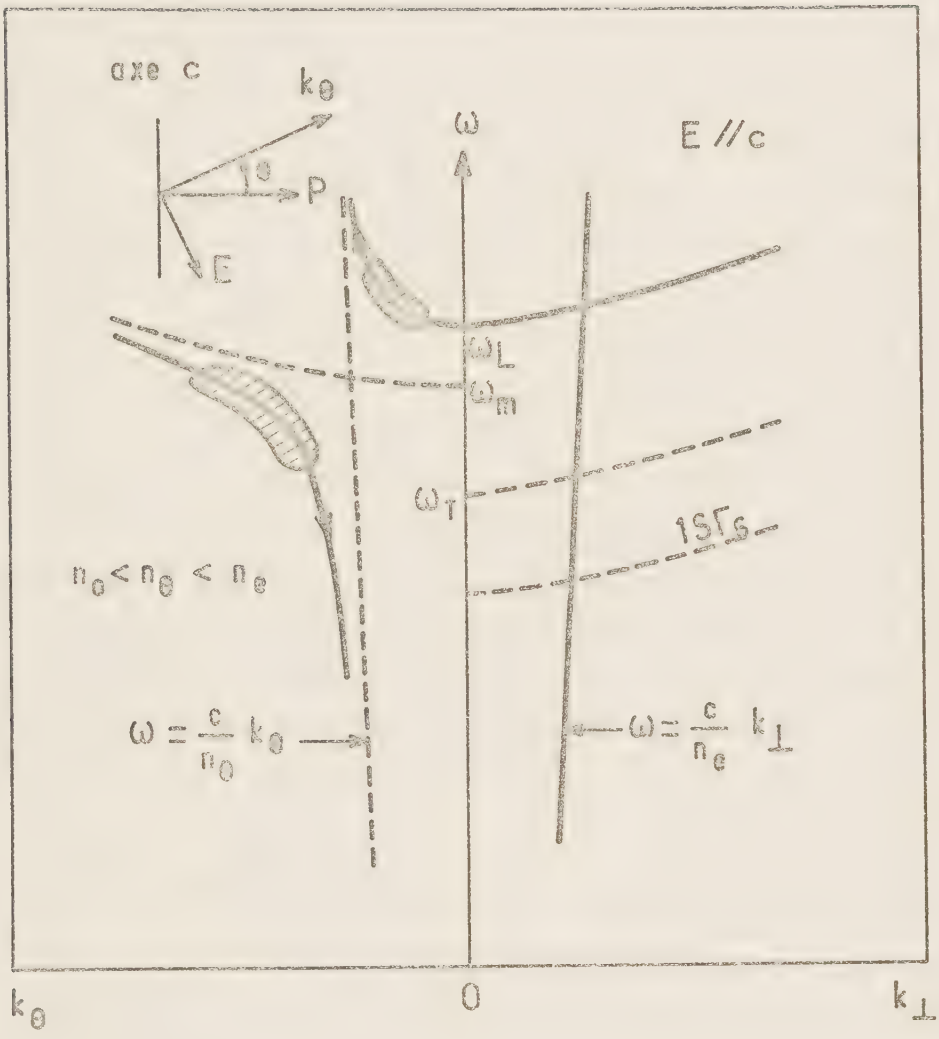


a) Vibration ordinaire : mode transverse pur



b) Vibration extraordinaire : mode mixte

Fig - 10



Relation de dispersion du mode mixte

Fig - 11

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Spectres d'émission

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé a été décrit dans le Chapitre II. Nous présentons sur la Figure 12 un spectre d'émission typique du CdS, à T = 20°K, dans la région de l'exciton libre A. Ici le faisceau de réception est très ouvert ($F/2$).
En polarisation perpendiculaire à l'axe, il apparait deux raies principales : une raie fine I_2 située à 2,545 e.V. provenant de la recombinaison d'un exciton lié à un donneur neutre (9)et une raie plus large S_T, située vers 2,552 e.V. et résultant de la recombinaison du mode d'exciton transverse. En polarisation parallèle, on retrouve la raie d'impureté I_2 avec une intensité plus faible, la raie S_T est remplacée dans le spectre par un groupe de deux nouveaux pics. Un pic fin A_F, situé à 2,552 e.V. vient de la recombinaison de l'exciton libre de symétrie Γ_6. Un second pic A_L, plus large à cette température, situé à 2,554 e.V., peut être interprété comme la raie de recombinaison du mode mixte. A plus basse température (T = 1,6°K) le spectre en polarisation parallèle devient plus fin comme on peut le constater sur la Figure 13 , et les raies A_L et A_F sont bien séparées.

b) Effets angulaires

Dans notre montage, nous sélectionnons les photons emmergents à un angle Θ_e par rapport à la normale à l'axe C du cristal, avec une précision $\Delta\Theta_e$ de l'ordre de 0,01 radian. La réfraction à l'interface cristal-vide a un effet amplificateur des angles. Il en résulte, étant donnée la valeur de l'indice du CdS, une précision sur la direction du vecteur d'onde du photon de l'ordre de 0,003 radian. Tous les résultats que nous présentons maintenant sont pour une polarisation parallèle à l'axe C. Quand on limite le champ de réception au voisinage de $\Theta_e = 0$, les raies A_L et I_2 disparaissent du spectre. Leur intensité croît rapidement quand on augmente l'angle Θ_e , tandis que la raie A_F ne subit pas de modification notable (Fig. 14).
Aux grandes valeurs de Θ_e la raie A_L s'élargit et se déplace vers

les basses énergies (Fig. 15) en même temps q'uil apparaît une structure à deux maxima.

c) Variation avec la température

Lorsqu'on varie la température de l'échantillon, la bande interdite varie : elle diminue quand la température augmente. On observe donc un déplacement d'ensemble des raies du spectre. Sur la figure 16 nous donnons les spectres obtenus pour le groupe A_L, A_F pour une même valeur de Θ_e et à des températures différentes. On remarque sur cette figure que la raie A_L s'élargit et que le rapport des raies A_L/A_F augmente quand la température augmente.

3. INTERPRETATION

a) Exciton piégé-raie I_2

La raie I_2 résulte de la recombinaison d'un niveau d'impureté. Le centre est constitué par un donneur neutre sur lequel sont liés un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence A. L'émission d'un photon par un tel centre peut être décrite par le mécanisme suivant :

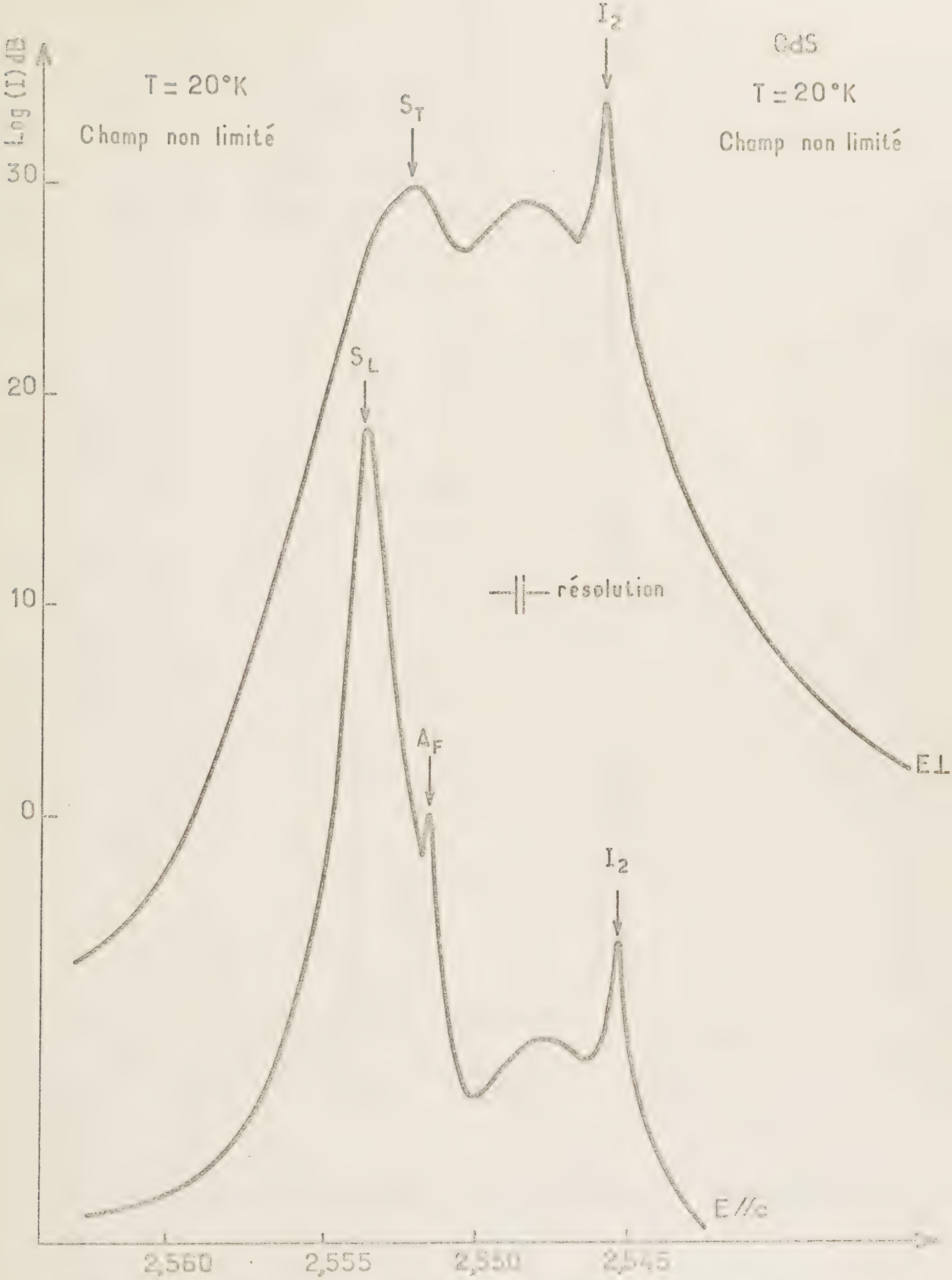
E_L étant l'énergie de liaison de l'exciton sur le centre et E_1 l'énergie de l'exciton libre, la conservation de l'énergie impose :

$$h\nu = E_1 - E_L$$

Les règles de sélection de cette transition sont les mêmes que celle de l'exciton $A_{n=1}$ (10). Les probabilités de recombinaison en polarisation parallèle et perpendiculaire de ce centre sont donc données par :

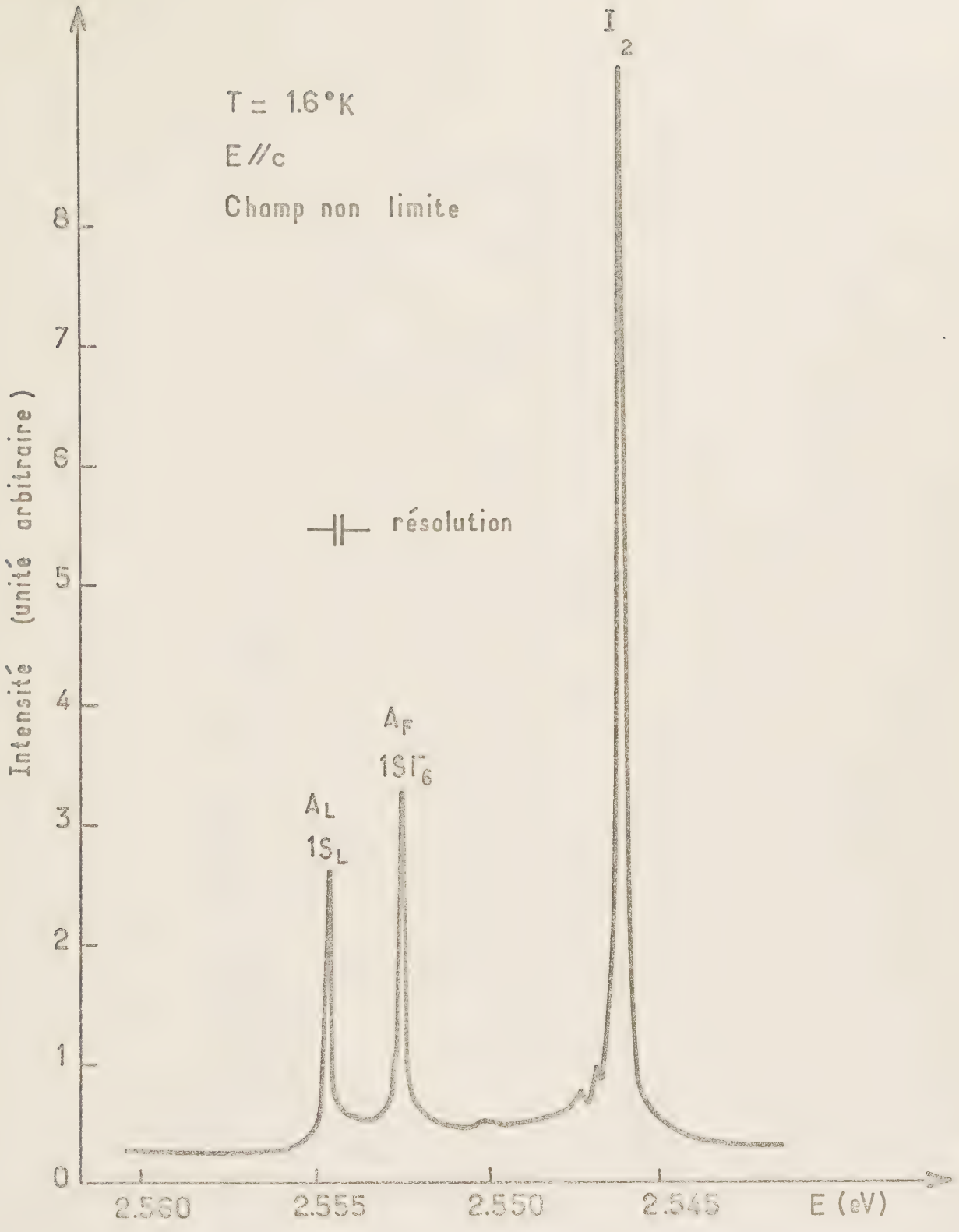
$$P \alpha M_\perp^2 \sin^2 \theta_i$$

$$P \alpha M_\perp^2$$



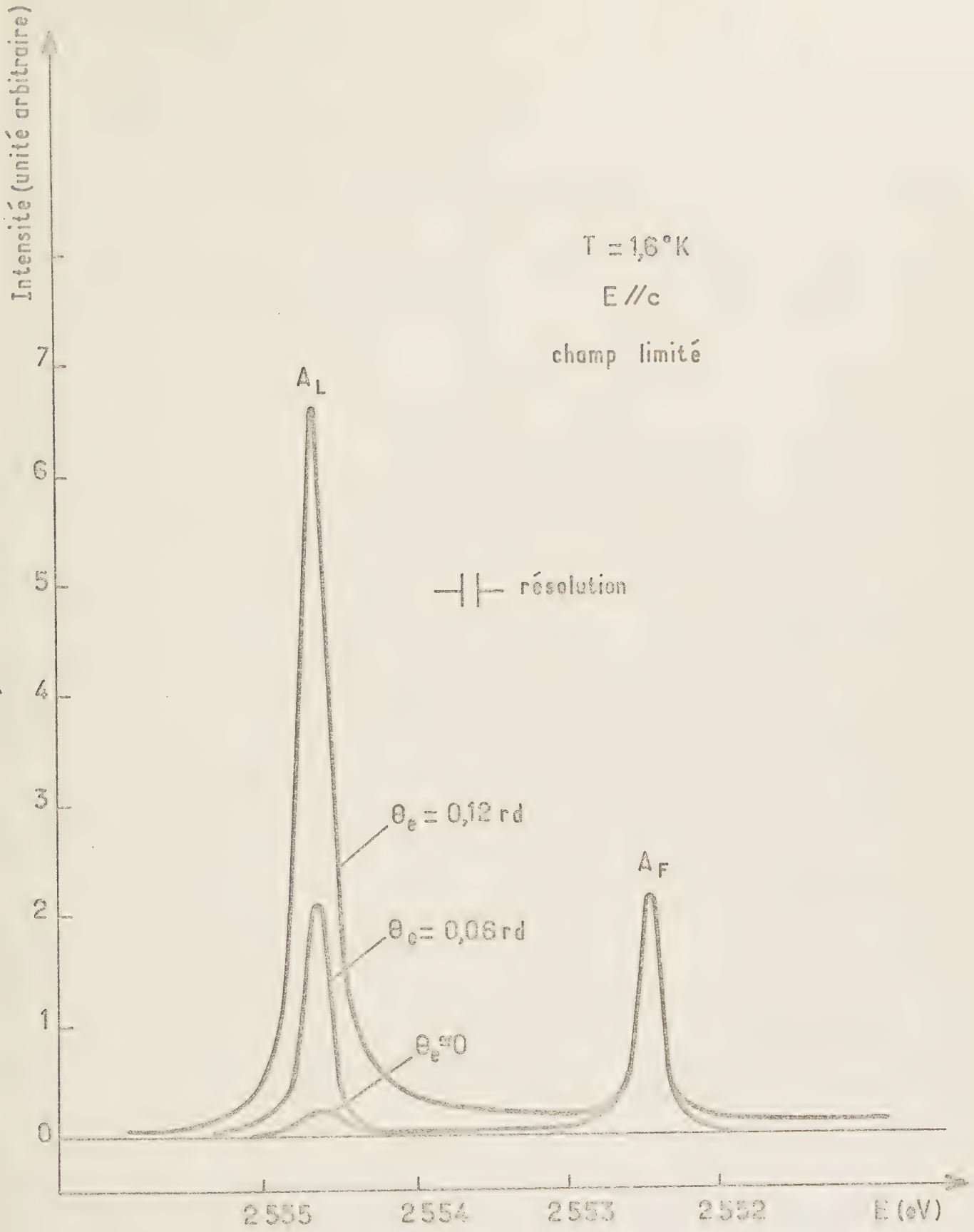
Spectre de luminescence du CdS dans la région de l'exciton libre

Fig. 12



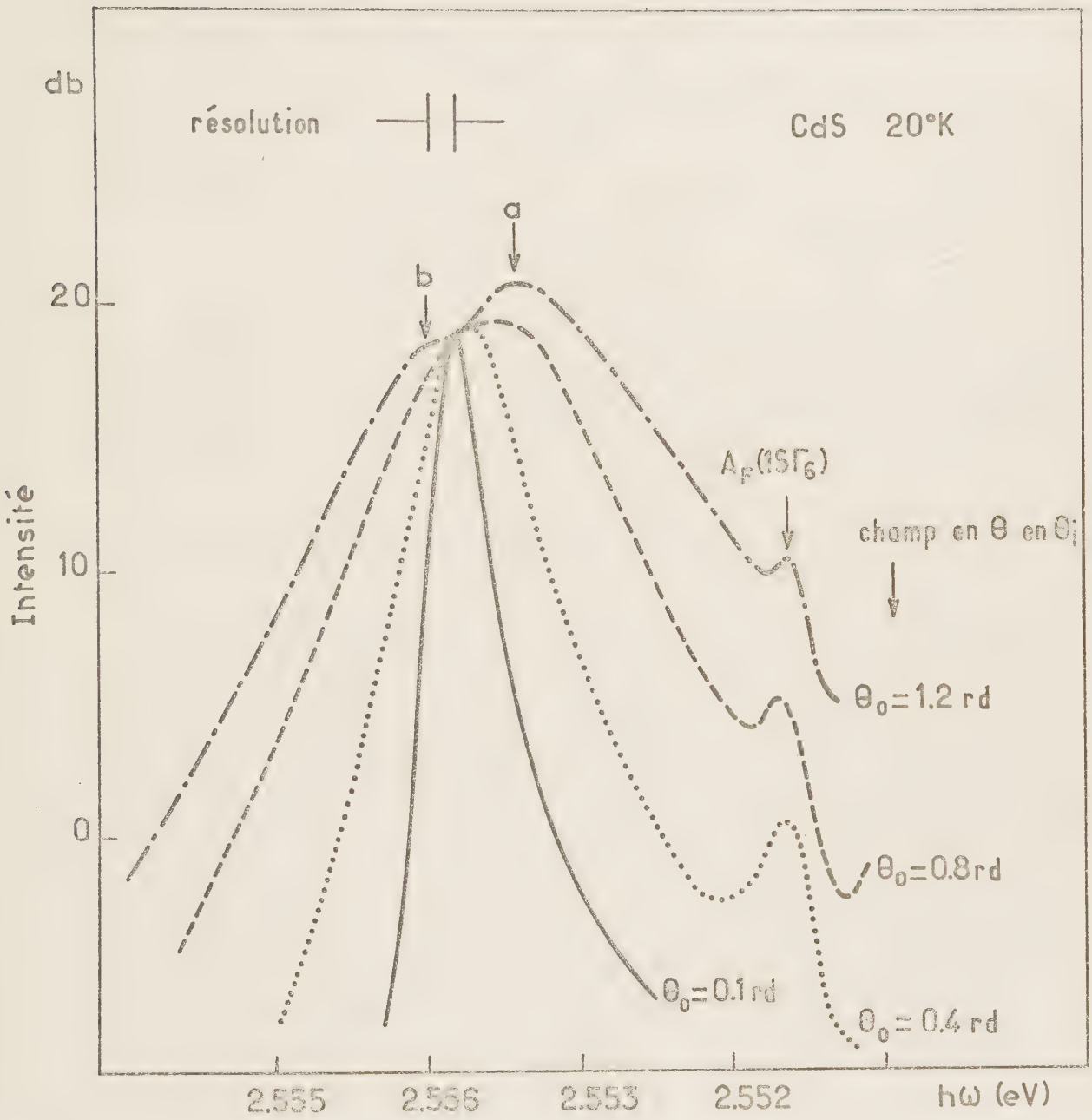
Spectre de luminescence du CdS à basse température

Fig. 13



Variation de la raie A_L avec l'angle d'émergence

Fig. 14



Variation de la forme de la raie A_L avec l'angle d'émergence

Fig-15

L'émission a lieu à une énergie inférieure au seuil d'absorption il n'y a donc pas à tenir compte de la réabsorption. L'impureté détruit l'invariance par translation, il n'y a pas conservation de la quantité de mouvement dans la transition. L'intensité émise est donc directement proportionnelle à la probabilité de recombinaison.
Si on définit le taux de polarisation par le rapport de l'intensité de la raie en polarisation parallèle et de la raie en polarisation perpendiculaire, il s'écrit :

$$T_{l_2} = \frac{I_{/\!/}}{I_{\perp}} \alpha \quad \sin^2 \theta_i \qquad \text{(III,3,1)}$$

Les résultats de la mesure de ce taux de polarisation en champ limité et en fonction de θ_i est donné sur la Figure 17. Dans cette figure, nous avons porté la variation de T_{l_2} en fonction de $\sin^2 \theta_i$ Le résultat est en excellent accord avec la formule (III,3,1).

b) Exciton libre interdit. Raie A_F

La raie A_F provient de la recombinaison de l'exciton libre de symétrie Γ_6 . Dans cet état l'électron et le trou ont leurs spins anti-parallèles, la transition est donc en principe interdite. Hopfield fait l'hypothèse que l'interdiction peut être levée par des effets de vecteur d'onde de photon (9). Cependant, Cheripanov et Galishev (21) ont montré qu'un exciton interdit en transition verticale reste interdit dans une théorie où l'on tient compte du vecteur d'onde du photon. Les causes de la levée d'interdiction doivent être recherchées ailleurs (interactions d'ordre supérieur , contraintes...). Un point obscur réside dans le fait que la transition interdite apparaît tandis que la transition Γ_{5L} reste fortement interdite en propagation perpendiculaire à l'axe.

En mesurant pour un couplage déterminé le rapport des intensités intégrées des raies A_F et A_L pour diverses températures (Fig. 16), nous avons pu apprécier le degré de thermalisation entre ces deux niveaux. Les résultats sont présentés dans la Figure 18 . La loi de variation du rapport I_{A_F} / I_{A_L} est une loi de Maxwell à haute

température, correspondant à une différence d'énergie entre les deux niveaux de 3,1 meV. Ce résultat est compatible avec la valeur 2,15 meV tirée des spectres. Il apparaît qu'à basse température les niveaux se thermalisent mal entre eux.

En extrapolant à intensités égales la loi de Boltzmann, on peut calculer le rapport des forces d'oscillateur du mode mixte et du niveau $1S\Gamma_6$. On connaît la force d'oscillateur du mode mixte par l'angle d'émergence, on peut en tirer la force d'oscillateur du niveau $1S\Gamma_6$. Il vient :

$$\frac{I_{A_F}}{I_{A_L}} = \frac{f_{\Gamma_6}}{f_{mm}} \cdot \exp\frac{-E}{kT}$$

d'où

$$f_{\Gamma_6} = 8{,}7.10^{-6}\ f_{\Gamma_5}$$

c) Mode mixte de l'exciton libre. Forme de raie

La variation rapide de l'intensité de la raie S_L avec l'angle ainsi que sa position en énergie indiquent qu'elle provient de la recombinaison du mode mixte de l'exciton libre. On constate sur les Figures 12 , 13 , 14 , 15 et 16 que la raie de fluorescence du mode mixte est très peu perturbée par les autres raies du spectre (ce n'est pas le cas pour la fluorescence du mode transverse pur). Nous disposons par ailleurs de l'angle de réception qui nous permet de faire varier le couplage avec le champ électromagnétique. La situation est donc expérimentalement favorable pour aborder le problème de la fluorescence de l'exciton libre. Hopfield a montré dans un article déjà ancien (22) que ce problème devait être résolu dans le cadre de la théorie du polariton. A notre connaissance, cette question reste cependant encore sans réponse et nous allons tenter ici une approche de ce difficile problème qui dans le formalisme polariton se réduit à un problème de propagation.

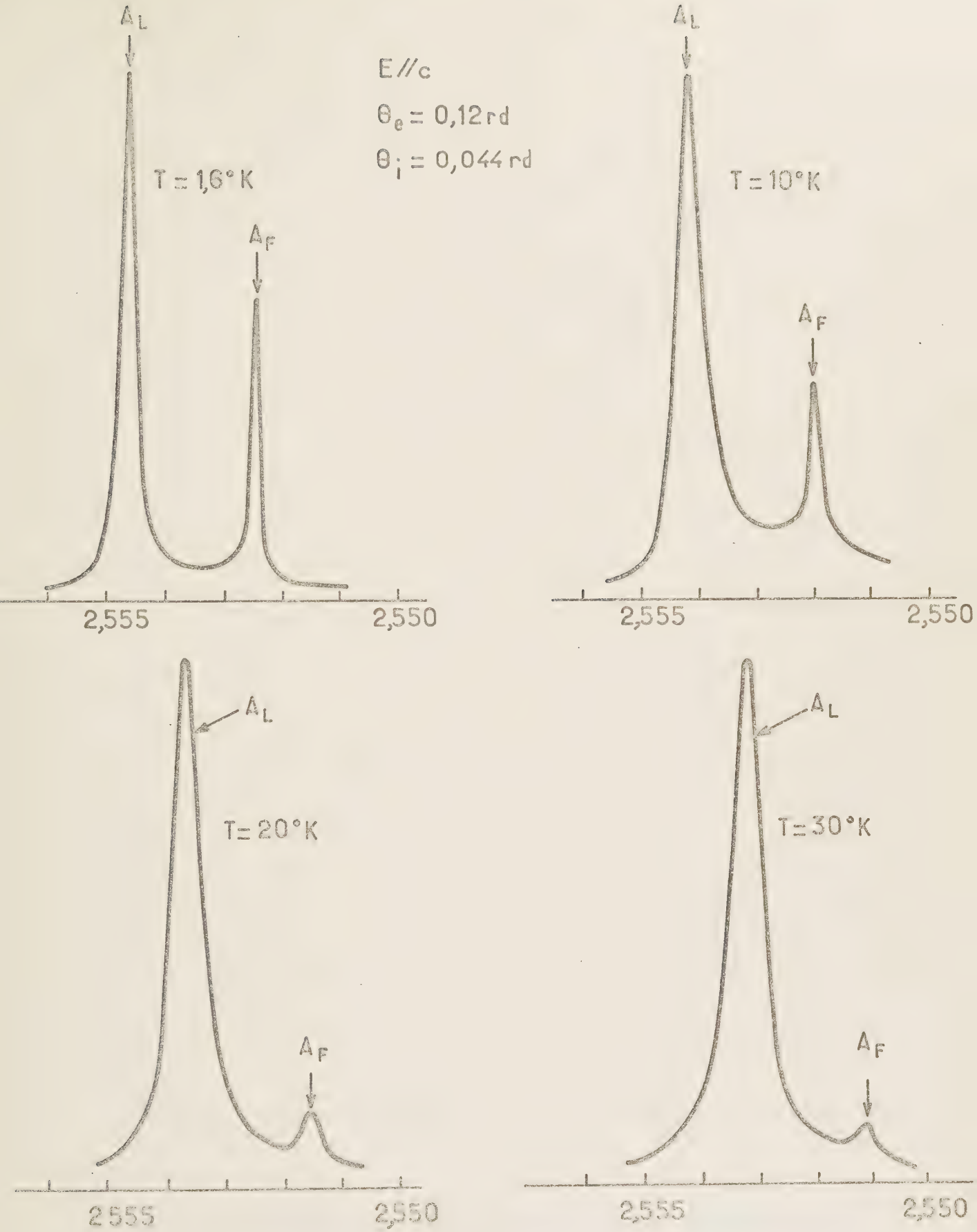
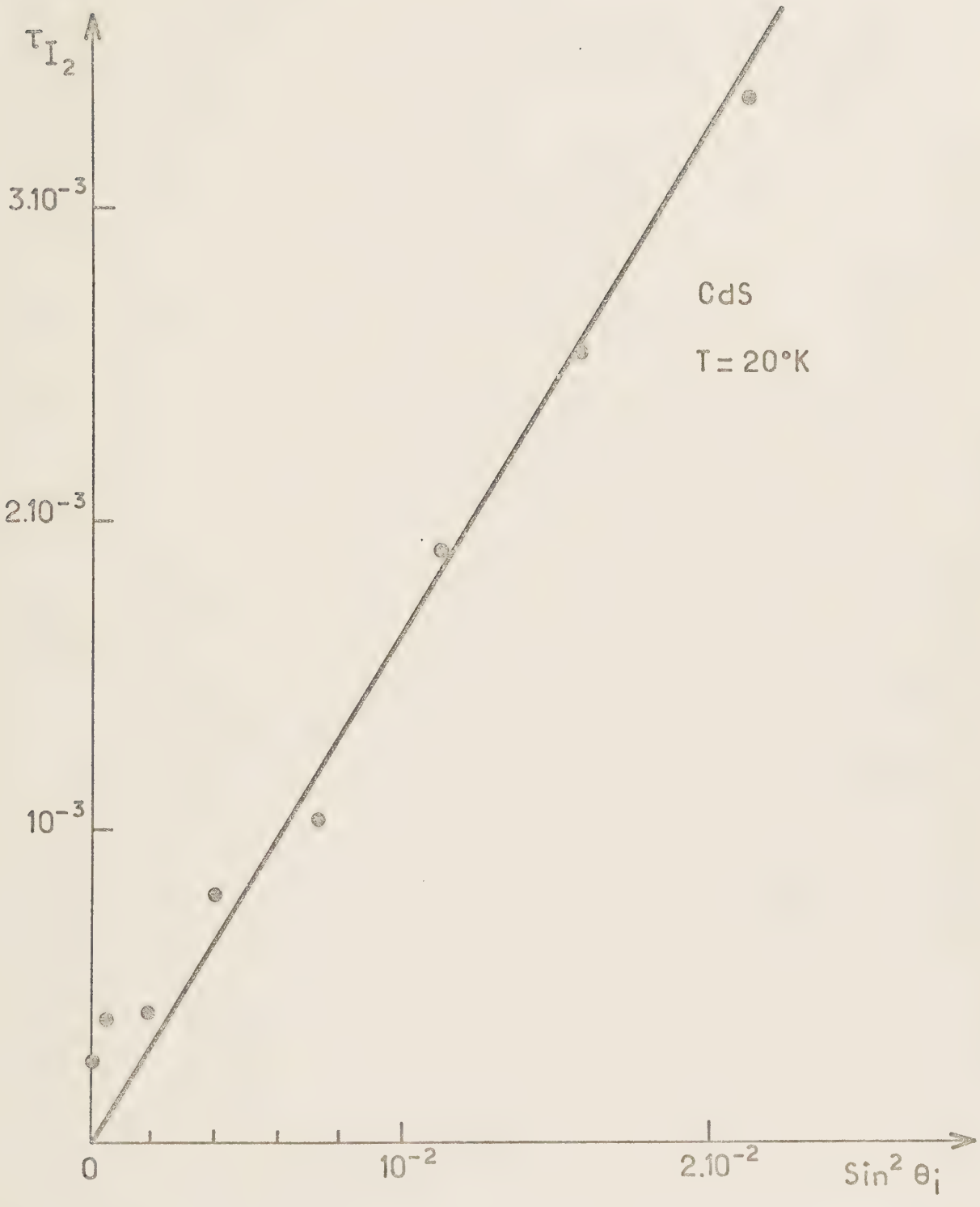
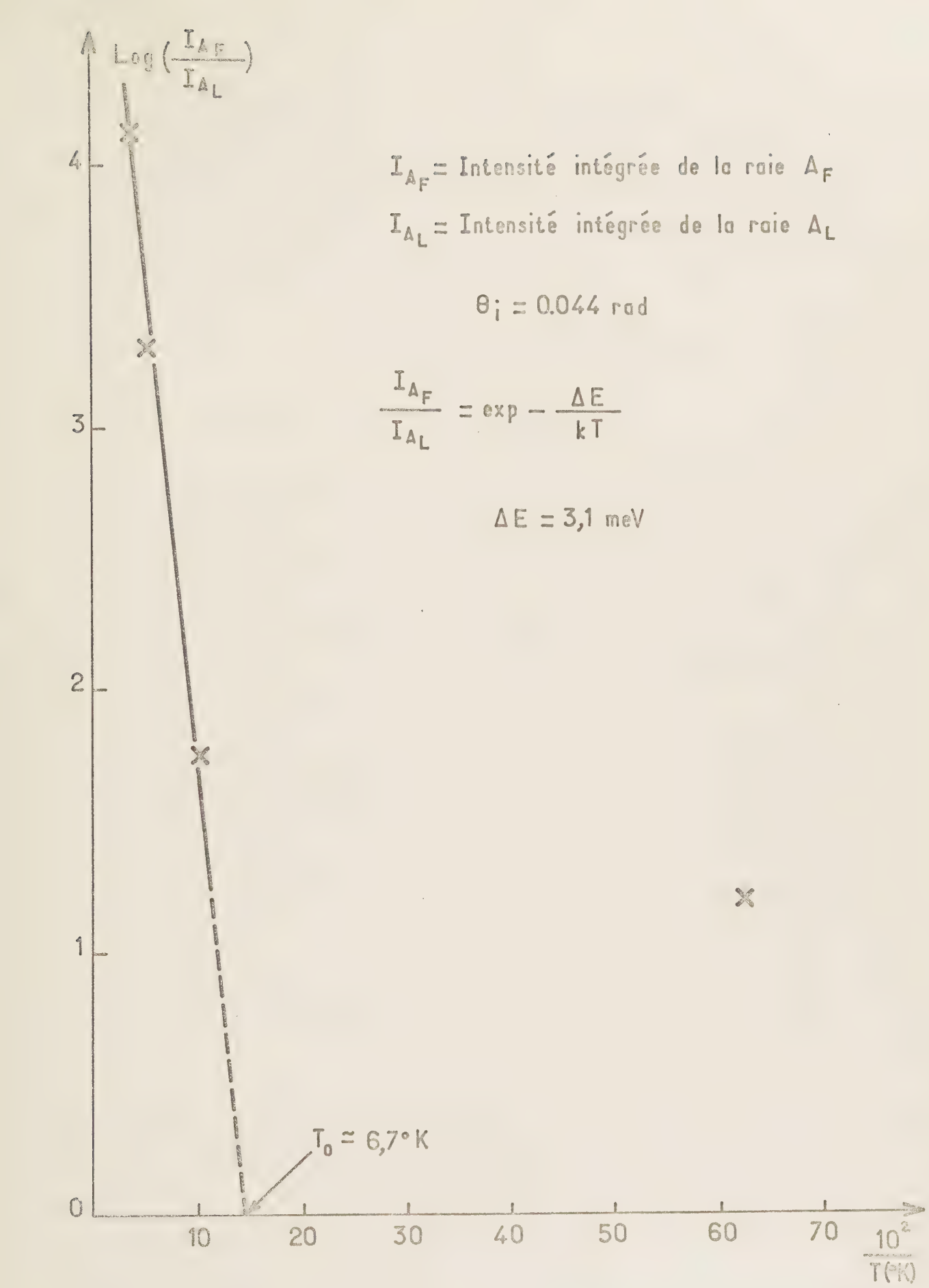

E//c
θe = 0,12 rd
θi = 0,044 rd
AL
AF
T = 1,6° K
T = 10° K
T = 20° K
T = 30° K
2,555
2,550
2555
2,550

Fig. 16



Taux de polarisation de la raie I_2 en fonction de l'angle d'émergence

Fig. 17



I_{A_F} = Intensité intégrée de la raie A_F

I_{A_L} = Intensité intégrée de la raie A_L

$\theta_i = 0.044$ rad

$$\frac{I_{A_F}}{I_{A_L}} = \exp - \frac{\Delta E}{kT}$$

$\Delta E = 3{,}1$ meV

Fig. 18

Une justification plus précise de la nécessité de se placer dans le formalisme polariton réside dans le fait que la durée de vie τ_v des excitons est, aux taux d'injection auxquels nous avons travaillé, supérieure au temps d'établissement τ_e de l'interaction avec les photons. τ_e peut être tiré de la valeur du splitting longitudinal transverse par la formule :

$$\tau_e \cong \frac{\hbar}{\omega_L - \omega_T} \simeq 3.10^{-13} \text{ sec}$$

On estime τ_v à 10^{-8} sec donc $\tau_v \gg \tau_e$.

En suivant les branches de la relation de dispersion, dans le sens des flèches indiquées sur la figure 11, le temps de collision du polariton augmente étant donné que la "composante exciton" du polariton diminue. De même la vitesse de groupe de la particule augmente et donc son libre parcours moyen augmente. En conséquence, les polaritons genre photon ont une plus grande probabilité d'atteindre la surface que les polaritons genre exciton, et ils contribuent, principalement à la fluorescence. La fluorescence étant un terme de fuite important, la population des états genre photon est défavorisée, ceci est renforcé par la faiblesse de leur densité d'états. Des deux effets compétitifs décrits ci-dessus, il résulte grossièrement que les modes qui participent à la fluorescence sont ceux situés dans les régions hachurées sur la figure 11. On appelle dans la suite ces états : polaritons de fluorescence.

La discussion ci-dessus montre que le calcul de la forme de raie d'émission des polaritons soulève les deux questions suivantes :

- i - pour une excitation donnée, quelle est la population de régime permanent des différentes branches en fonction du vecteur d'onde du polariton, et du point x considéré à l'intérieur du cristal ?
- ii - un polariton de vecteur d'onde k atteint la surface, quelle est sa probabilité d'être transmis à l'extérieur sous forme de photon ?

- i - l'étude des spectres d'excitation du CdS effectuée par Planel (23) montre dans le cas des échantillons très purs que l'intensité des diverses raies d'émission dépend assez peu de l'énergie à laquelle on excite le cristal. D'autre part, les formes expérimentales, dans ces mêmes échantillons, des raies de l'exciton libre avec émission de un ou plusieurs phonons (notation $E_x - LO$, $E_x - 2LO$ dans le chapitre suivant) indiquent la présence dans le cristal d'une répartition thermique des polaritons de grand vecteur d'onde (polaritons genre exciton). Aux faibles couplages (Θ_e petit) l'extension en phase des polaritons de fluorescence est beaucoup plus petite que le volume de l'espace réciproque occupé par les "polaritons thermiques". Nous admettons que les régions qui rayonnent seront peuplées à partir du réservoir de polaritons thermiques. On néglige le peuplement direct des polaritons de fluorescence à partir des états excités initialement plus haut en énergie. Schématiquement l'équilibre se réalise de la même façon que dans un pluviomètre de mauvaise qualité. Un pluviomètre constitué par une grande vasque circulaire poreuse reçoit une pluie uniforme (Fig. 19). L'orifice central de récupération du liquide est de petites dimensions devant la surface de réception et on peut négliger la pluie qui tombe directement dans cet orifice. Sous une pluie continue, il s'établit un certain niveau de liquide dans la vasque qui est stabilisé d'une part par le débit dans l'orifice de récupération (fluorescence) et, d'autre part, par les fuites dues à la porosité de la vasque (recombinaison non radiative). Ce modèle rustique n'a d'autre intérêt que traduire de façon imagée les hypothèses faites ci-dessus.

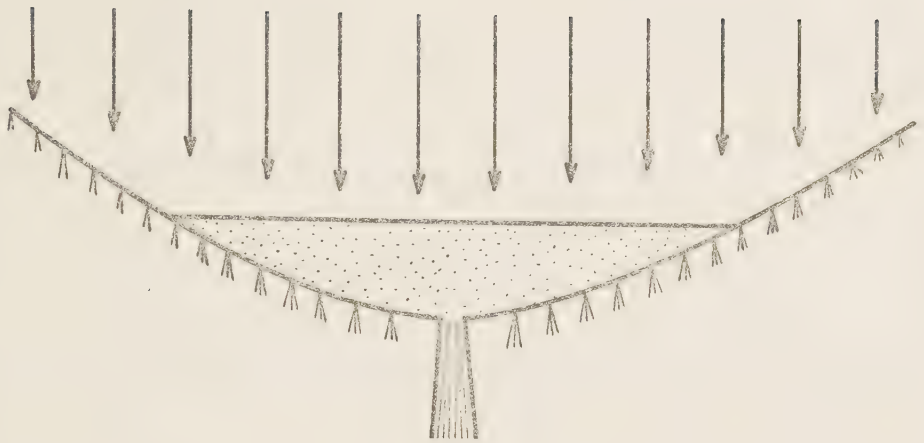
La répartition des polaritons thermiques fait régner dans le cristal au point x, une distribution :

$$f_{th}(x) = f_0 \exp \frac{-x}{L_D} \qquad \text{(III,3,2)}$$

L_D est une longueur de diffusion donnée par :

$$L_D = \sqrt{\tau_c \tau_v \frac{kT}{m^*}} \qquad \text{(III,3,3)}$$

où τ_c est le temps de collision des excitons, τ_v leur temps de



Modèle du pluviomètre

Fig - 19

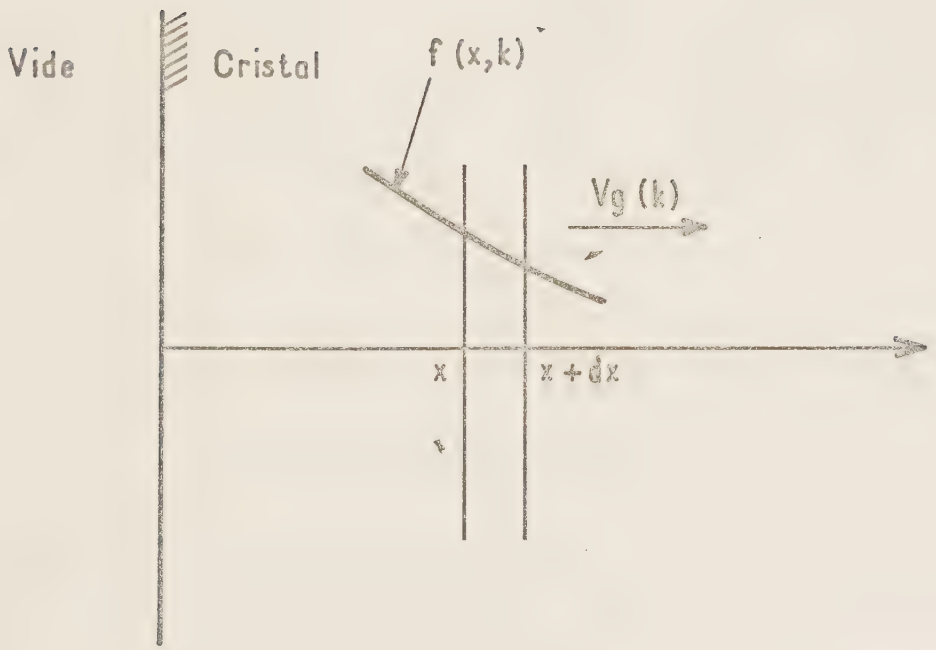


Fig - 20

vie et m^* leur masse effective. Soit $f(x,k)$ la distribution des polaritons de fluorescence. On ne considère que ceux qui ont un vecteur d'onde parallèle à Ox (Fig. 20). Effectuons le bilan des particules qui entrent et sortent dans une tranche de cristal

- par la face $x+dx$, il entre par unité de temps :

$$-v_g(k).f(x+dx,k)$$

où $v_g(k)$ est la vitesse de groupe du polariton .

- par la face x , il entre :

$$v_g(k)f(x,k)$$

Dans la tranche, il s'accumule donc :

$$-v_g(k)\left[f(x+dx,k)-f(x,k)\right]=-v_g(k)\,f'_x(x,k)$$

L'état de polariton k est peuplé, par absorption ou émission de phonon, à partir des états du réservoir proportionnellement à la "composante exciton" du polariton $\alpha(k)$ (voir Annexe I). Les particules en interaction étant des quasi-bosons, la probabilité de création P_+ de polaritons dans l'état k au point x s'écrit :

$$P_+=\bar{A}\,\alpha(k)\,f_{th}(x)\,(1+f(x,k))\,dx$$

On suppose l'occupation faible, c'est-à-dire $f(x,k)\ll 1$ il vient :

$$P_+=\bar{A}\,\alpha(k)\,f_{th}(x)\,dx$$

la probabilité de destruction P_- est :

$$P_-=\bar{A}\,\alpha(k)\,f(x,k)\,dx$$

$\bar{A}$ est un élément de matrice pondéré sur les états k' du réservoir ; un ordre de grandeur de $\bar{A}$ est donné par le temps de collision

$$\overline{A} \simeq \frac{1}{\tau_c} \qquad \text{(III,3,4)}$$

L'équation qui régit l'équilibre de la population des polaritons de fluorescence au point (x, k) s'écrit alors :

$$v_g(k)\, f'_x(x,k) + \overline{A}\alpha(k)\,(f_{th}(x) - f(x,k)) = 0 \qquad \text{(III,3,5)}$$

Pour résoudre (III,3,5), on impose que la distribution des polaritons loin dans le cristal est nulle, c'est-à-dire :

$$f(\infty, k) = 0$$

Compte-tenu de la forme (III,3,2) de $f_{th}(x)$ la solution est :

$$f(x,k) = \frac{f_0}{1 - \dfrac{v_g(k)}{\overline{A}.L_D\alpha(k)}} \exp \frac{-x}{L_D} \qquad \text{(III,3,6)}$$

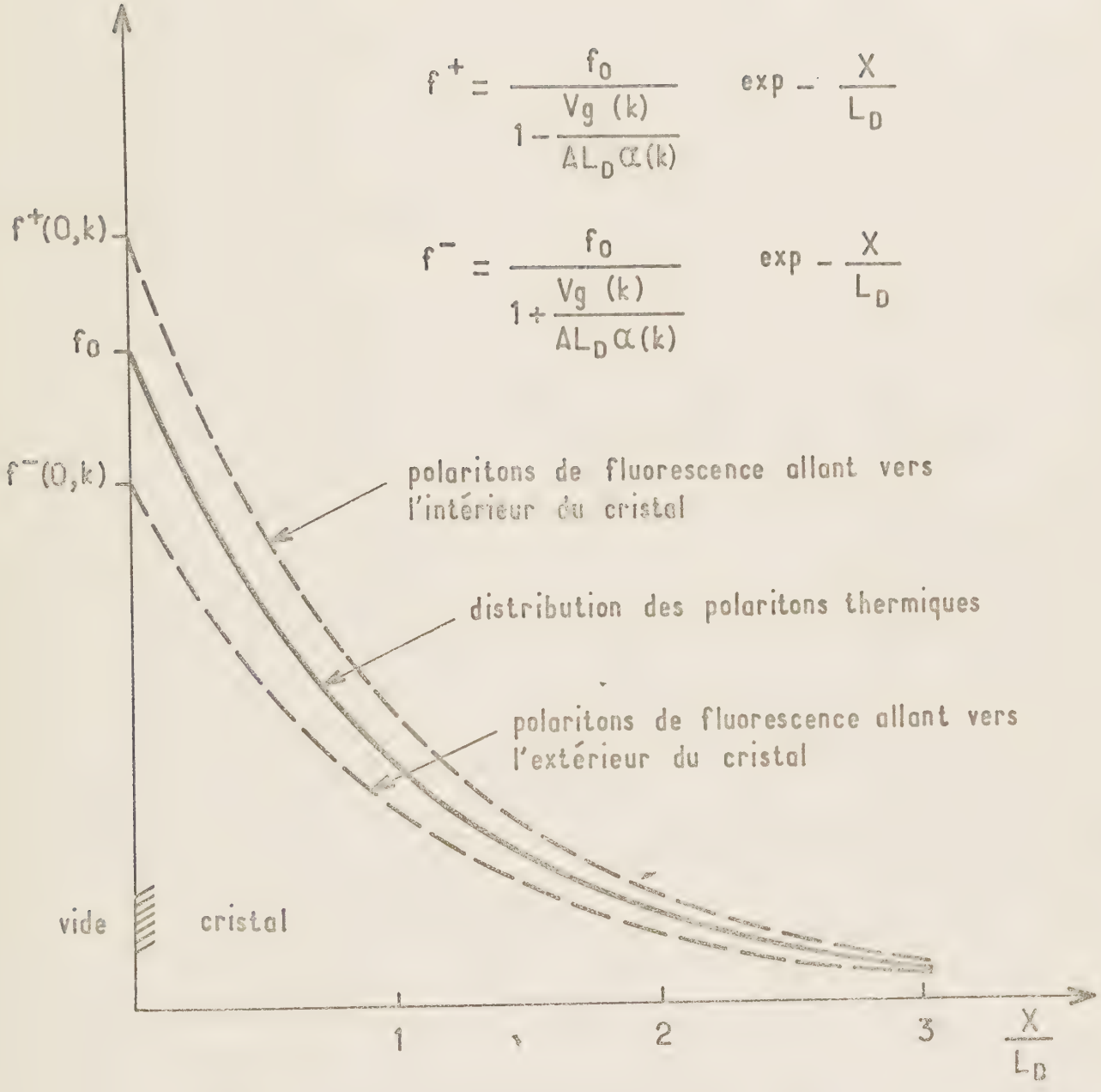
Pour les polaritons qui se propagent vers la surface, on a :

$$v_g(k) = -|v_g(k)|$$

La fonction de distribution des polaritons qui atteignent la surface par unité de temps est donc :

$$f(o,k) = \frac{f_0}{1 + \dfrac{v_g(k)}{\overline{A}\, L_D\alpha(k)}} \qquad \text{(III,3,7)}$$

On a représenté sur la Fig. 21 la distribution des polaritons thermiques, celle des polaritons de fluorescence qui se propagent vers la surface ou vers l'intérieur du cristal. Si $N(k)$ est la densité d'état des polaritons, le nombre de polaritons se propageant dans un



Distribution des polaritons de fluorescence dans le cristal

Fig. 21

angle solide $d\Omega$ qui atteignent la surface par unité de temps et par unité de surface est :

$$n(k)\, d\Omega\, dk = v_g(k)\, N(k)\, f(o,k)\, d\Omega\, dk \qquad \text{(III,3,8)}$$

- ii - la connaissance de la relation de dispersion des ondes électromagnétiques, qui se propagent dans un milieu, associée à l'utilisation des équations de Maxwell permet de déterminer les coefficients de transmission et de réflection à la surface qui limite le milieu. Cependant dans le problème qui nous occupe, une difficulté surgit. En effet, l'inspection de la relation de dispersion montre qu'à une énergie supérieure à l'énergie des modes longitudinaux ω_L il peut exister pour la même fréquence deux ondes ayant des vecteurs d'onde différents. Cet effet, couramment appelé dispersion spatiale (24), résulte du fait que les oscillateurs qui se couplent aux photons peuvent se propager. La polarisation du milieu n'est plus déterminée uniquement par la valeur locale du champ électrique : la polarisabilité dépend de la fréquence et du vecteur d'onde. La détermination du coefficient de transmission nécessite alors de poser une condition à la limite permettant de compléter celles qui sont tirées des équations de Maxwell. Hopfield a montré (25) que la condition à écrire consiste à assurer la continuité de la polarisation à la surface. La polarisation est imposée par les excitons, la condition d'Hopfield revient à écrire que les excitons ne peuvent exister à l'extérieur du cristal. Pour un oscillateur $\omega(k)$ immergé dans un milieu de constante diélectrique ε_∞ et en interaction avec le champ de rayonnement, l'induction électrique $\vec{D}$ est définie par :

$$\vec{D} = \varepsilon_\infty \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \varepsilon \vec{E}$$

Connaissant la constante diélectrique ε (donnée par la formule (III,1,3)), la polarisation se calcule par :

$$\vec{P} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{4\pi} \vec{E}$$

Les indices de réfractions n_1 et n_2 correspondant aux deux branches de la relation de dispersion (2 branche supérieure, 1

branche inférieure), sont solutions de l'équation :

$$n^2 = \varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi\beta}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_k^2}} \qquad \text{(III,4,8)}$$

On vérifie que : $n_2^2 < \varepsilon_\infty < n_1^2$

La polarisation dans un mode i (i = 1 ou 2) est donnée par :

$$\vec{P_i} = (n_i^2 - \varepsilon_\infty)\vec{E} \qquad \text{(III,4,9)}$$

En utilisant la condition d'Hopfield, Stoffer et Roulet ont calculé (26) le coefficient de transmission $T_i(k)$ de l'énergie pour un polariton de la branche i et de vecteur d'onde k arrivant à la surface du cristal. Le calcul n'est simple qu'en incidence normale et donne :

1er cas $\omega > \omega_L$ 2 ondes

$$T_1(k) = 4n_1 \frac{(\varepsilon_\infty - n_2^2)(n_1 + n_2)}{(n_1 - n_2)(n_1 + n_2 + n_1 n_2 + \varepsilon_\infty)^2}$$

$$T_2(k) = 4n_2 \frac{(n_1^2 - \varepsilon_\infty)(n_1 + n_2)}{(n_1 - n_2)(n_1 + n_2 + n_1 n_2 + \varepsilon)}$$

2ème cas $\omega < \omega_L$ 1 seule onde

$$T_1(k) = 4n_1 \frac{\varepsilon_\infty + n_2'^2}{(n_1 - n_2)(n_1 + n_2 + n_1 n_2 + \varepsilon_\infty)^2}$$

Dans ce second cas, n_2 est imaginaire pur, on pose

$$n_2 = i\, n_2'$$

Nous possédons maintenant tous les facteurs qui entrent dans le calcul de la forme de raie. L'intensité rayonnée à l'extérieur est finalement donnée par :

$$I(\omega)d\Omega d\omega = \sum_i v_{g_i}(k)\, N_i(k)\, T_i(k)\, f_i(o, k)\, d\Omega\, dk \qquad \text{(III,4,10)}$$

Les expressions analytiques des diverses fonctions qui apparaissent dans la formule (III,4,10) sont calculées dans l'Appendice II.

- Remarques sur la formule (III,4,10).

Si $\omega_i(k)$ est la relation de dispersion correspondant à une branche la vitesse de groupe et la densité d'état s'expriment par :

$$v_{g_i}(k) = \frac{d\omega_i}{dk_i}$$

$$N_i(k)\, dk = k^2 dk$$

En convertissant en énergie la densité d'état, il vient :

$$N_i(\omega)\, d\omega = k_i^2 \frac{dk_i}{d\omega} \cdot d\omega$$

le produit $N_i(\omega)\, v_{g_i}(\omega)\, d\omega$ donne alors :

$$N_i(\omega)\, v_{g_i}(\omega)\, d\omega = k^2 d\omega$$

Les dérivés de la relation de dispersion n'interviennent plus à ce niveau ; elles ne subsistent plus dans dans le calcul de qui fait intervenir la vitesse de groupe seule. Finalement, la relation (III,4,10) peut s'écrire en fonction de l'énergie :

$$I(\omega)\, d\omega\, d\Omega = \sum_i k_i^2(\omega)\, T_i(\omega)\, f_i(o,\omega)\, d\omega\, d\Omega$$

ce qui conduit à :

$$I(\omega) = \sum_i k_i^2(\omega)\, T_i(\omega)\, f_i(\omega) \qquad \text{(III,4,11)}$$

En ce qui concerne les paramètres intervenant dans la formule (III,4,11), nous avons choisi les valeurs expérimentales déterminées antérieurement. On en trouvera le détail ci-dessous ainsi que les références de leur origine.

$$\varepsilon_\infty = n_\infty^2 = 7{,}3 \qquad (26)$$

$$4\pi\beta = 4{,}860\ 10^{-3} \qquad (9)$$

$$\omega_L = 2{,}55455\ \text{eV} \qquad (9)$$

Nous avons évalué le temps de collision τ_c à partir de la largeur de la raie A_F soit :

$$\tau_c \sim \frac{\hbar}{\Delta E} = 10^{-12}\ \text{sec}$$

Nous n'avons pas effectué, dans les mêmes conditions expérimentales, de mesure précise du τ_V sur nos échantillons. Cependant sur le même type d'échantillon, mais en excitant par bombardement électronique, nous avons pu obtenir une valeur grossière de la durée de vie de l'exciton libre estimée à une dizaine de nanosecondes. Henry et Nassau (28) ont mesuré avec précision le temps de piégeage des excitons sur les donneurs neutres et accepteurs neutres (raies I_1 et I_2) ainsi que la durée de vie des complexes ainsi formés. Les valeurs beaucoup plus faibles de ces temps ($\tau_p \sim 10^{-9}$sec, $\tau_V' = 10^{-9}$sec) ne sont pas incompatibles avec notre temps de vie de l'exciton, si l'on admet que nos échantillons sont très purs. Cette idée est renforcée par le rapport en polarisation perpendiculaire des raies d'exciton libre et de raies d'exciton piégé et l'absence totale de raie I_1 dans le spectre.

Les formes théoriques des raies ont été déterminées par un calcul numérique à l'ordinateur, pour diverses valeurs de l'angle d'émergence

et à des températures différentes. Les figures 22 et 23 présentent la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux. Il n'a pas été tenu compte dans le calcul de la variation de la bande interdite avec la température. En se fondant sur l'hypothèse que l'écart qui résulte de l'effet d'échange électron-trou entre l'énergie du mode longitudinal en centre de zone ω_L et l'énergie du mode $1S\Gamma_6$ ne varie pas avec la température dans la gamme explorée ($1,6°K \leqslant T \leqslant 30°K$), nous pouvons positionner en énergie les spectres théoriques et expérimentaux par rapport à la raie A_F. Il faut noter que la comparaison a été effectuée avec une échelle logarithmique pour les intensités ce qui rend le test assez sévère. Les formes expérimentales et théoriques sont finalement ajustées entre elles en faisant coïncider, par une translation verticale, un point commun aux deux courbes : nous avons choisi un point du flanc haute énergie. Dans ces conditions, on peut considérer que l'accord est très bon en ce qui concerne le côté des hautes énergies. L'accord relativement mauvais du côté basse énergie provient certainement des hypothèses simplificatrices qui sont à l'origine de notre calcul. En premier lieu, il n'a pas été tenu compte de l'amortissement dans la constante diélectrique. Ce terme d'amortissement peut intervenir au niveau du coefficient de transmission de la branche inférieure en particulier pour les valeurs de l'énergie voisines de ω_L. En effet, quand $\omega = \omega_L$ l'indice correspondant à la branche supérieure s'annule, et en ce point il n'y a pas d'effet de dispersion spatiale. C'est en cet endroit que le coefficient d'amortissement jouerait le plus en provoquant un élargissement de la contribution due à la branche inférieure. D'autre part, le fait de prendre une probabilité de peuplement égale pour les deux branches peut être une approximation assez grossière, même dans la limite des faibles couplages. La branche inférieure peut être peuplée à partir du "réservoir d'excitons thermiques" par émission de un ou plusieurs phonons accoustiques alors que le peuplement de la branche supérieure par des processus multiphonons est beaucoup moins probable. Notre approximation défavorise donc la contribution de la branche inférieure. Pour chaque valeur du couplage, nous avons traité le problème en incidence normale. C'est là une approximation dont il est difficile de prévoir les effets. Expérimentalement, l'angle d'émergence varie et donc l'angle d'incidence varie. Pour un angle

d'incidence donné dans le cristal, le couplage est déterminé, et chaque polariton émerge à un angle qui dépend de son indice de réfraction déterminé en fonction de son énergie. Pour un angle d'émergence donné, les polaritons qui sortent peuvent donc avoir à l'intérieur du cristal des orientations différentes et correspondre à des valeurs variables du coefficient de couplage. Enfin, l'anisotropie de masse des bandes n'a pas été pris en compte ; nous avons choisi une masse moyenne indépendante de l'angle. La valeur de la masse influence la longueur de diffusion et le coefficient de transmission. Pour les faibles couplages, la masse du trou est plus légère ce qui aurait pour effet d'élargir un peu la contribution de la branche inférieure.

En conclusion, le modèle que nous présentons ici nous a permis de développer une théorie de la forme de raie de l'exciton libre, et son accord avec les résultats expérimentaux nous semble assez satisfaisant. Il est à noter que même si les valeurs des paramètres nécessaires aux calculs sont assez imprécises, notre modèle n'exige pas l'introduction de paramètres ajustables. Il fournit un élargissement de la raie en fonction du couplage à temps de collision constant, tandis qu'un modèle classique développé à partir d'un oscillateur élargi par collisions ne donnerait qu'une variation de l'intensité de la raie de largeur constante pour une variation du couplage. Notre modèle bien qu'imparfait pourrait servir de base à l'établissement d'une théorie plus élaborée dans laquelle il faudrait s'interdire la plupart de nos approximations. Une telle théorie pourrait rendre compte des formes de raies expérimentales qui sont très élargies vers les basses énergies à haute température dans le cas des couplages forts (mode transverse pur. Fig. 12). Le développement d'une telle théorie conduirait certainement à un traitement mathématique beaucoup plus lourd et il n'est pas évident que l'on pourrait alors mener les calculs jusqu'au bout.

d) Cas des échantillons impurs

Grâce à la technique de spectres d'excitation que nous avons développée, Planel a montré (23) que dans le cas des échantillons impurs l'intensité de la fluorescence de l'exciton libre dépend

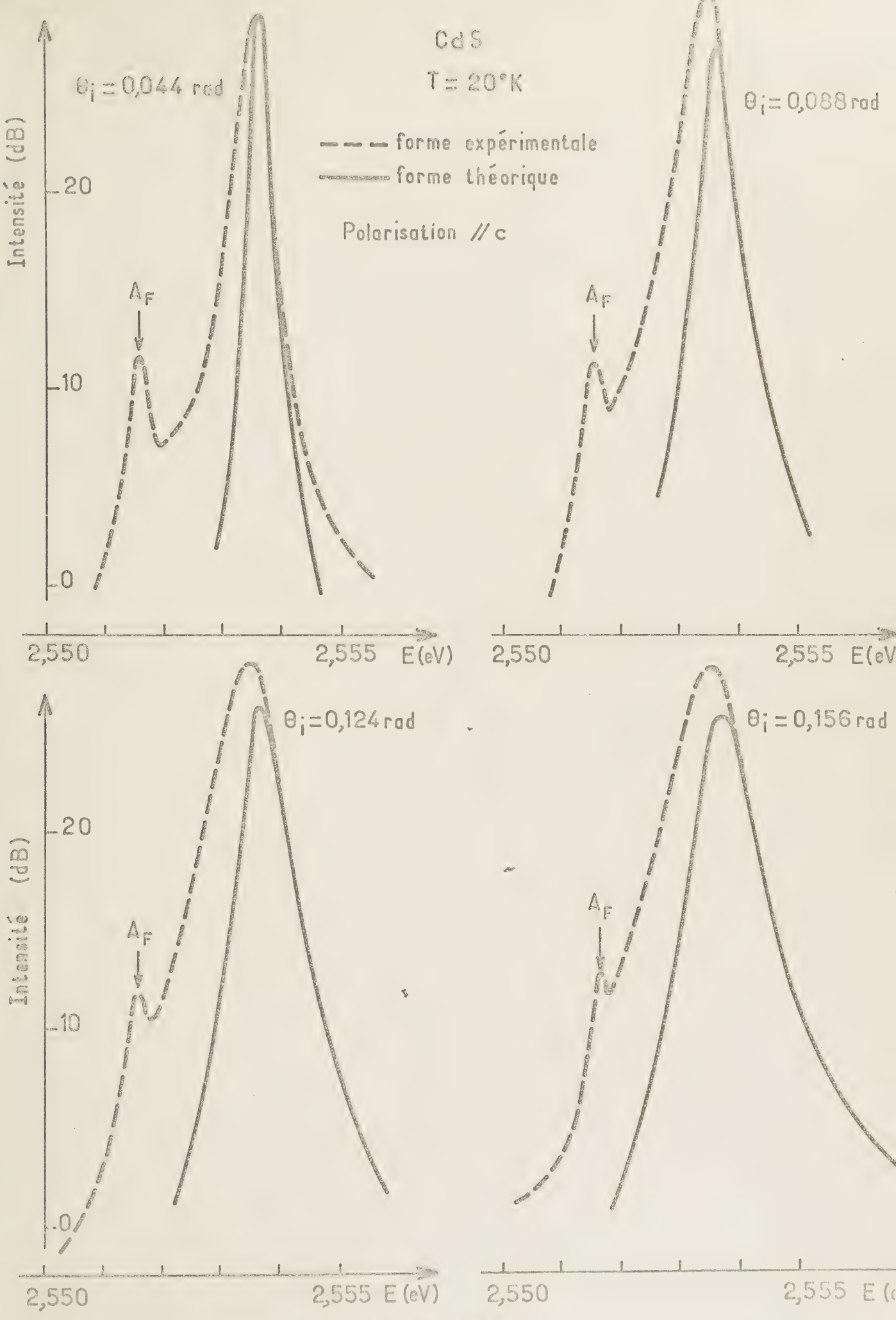

CdS
T = 20°K
forme expérimentale
forme théorique
Polarisation // c
θi = 0,044 rad
θi = 0,088 rad
θi = 0,124 rad
θi = 0,156 rad
AF
Intensité (dB)
20
10
0
2,550
2,555 E(eV)

Fig - 22

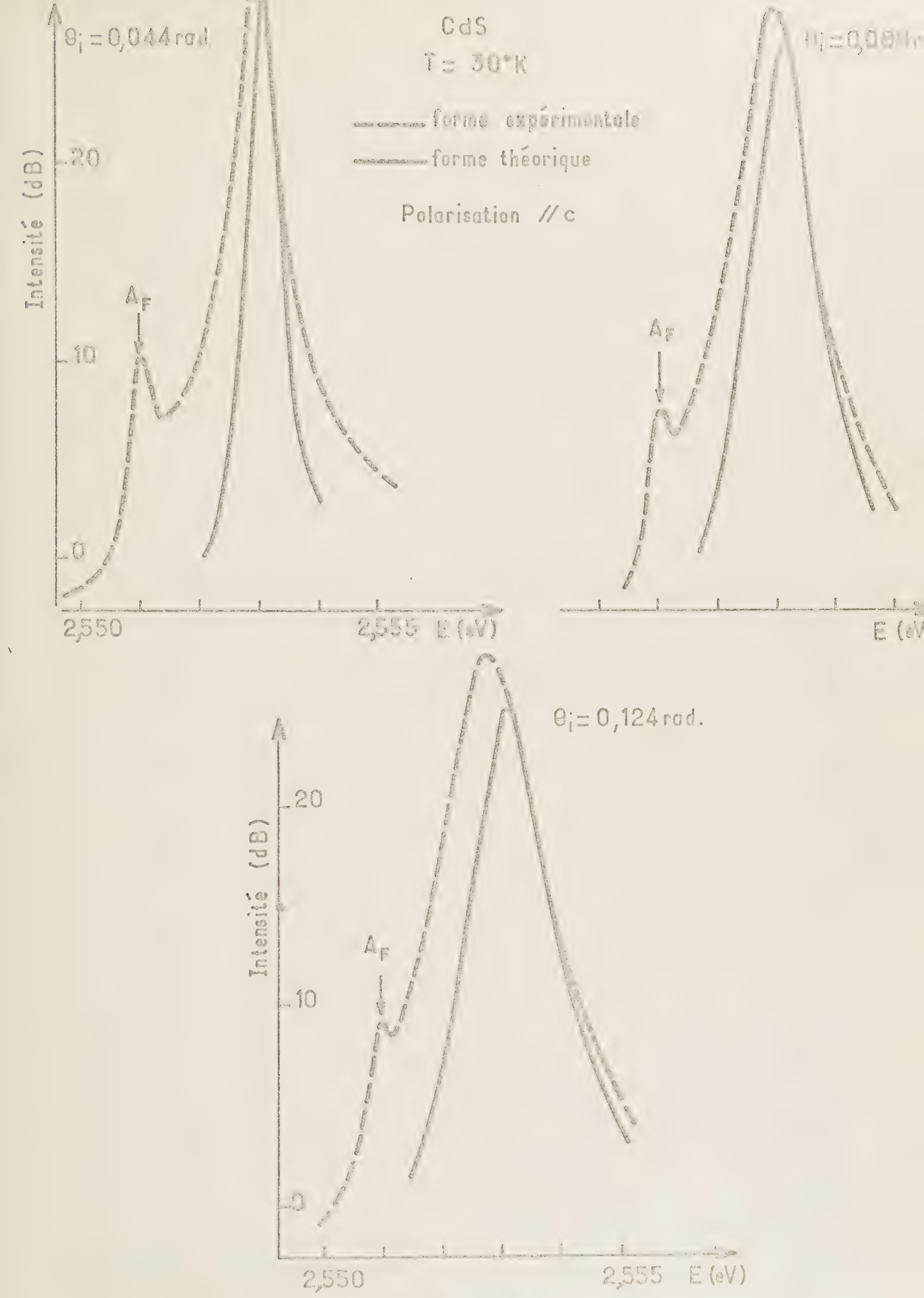
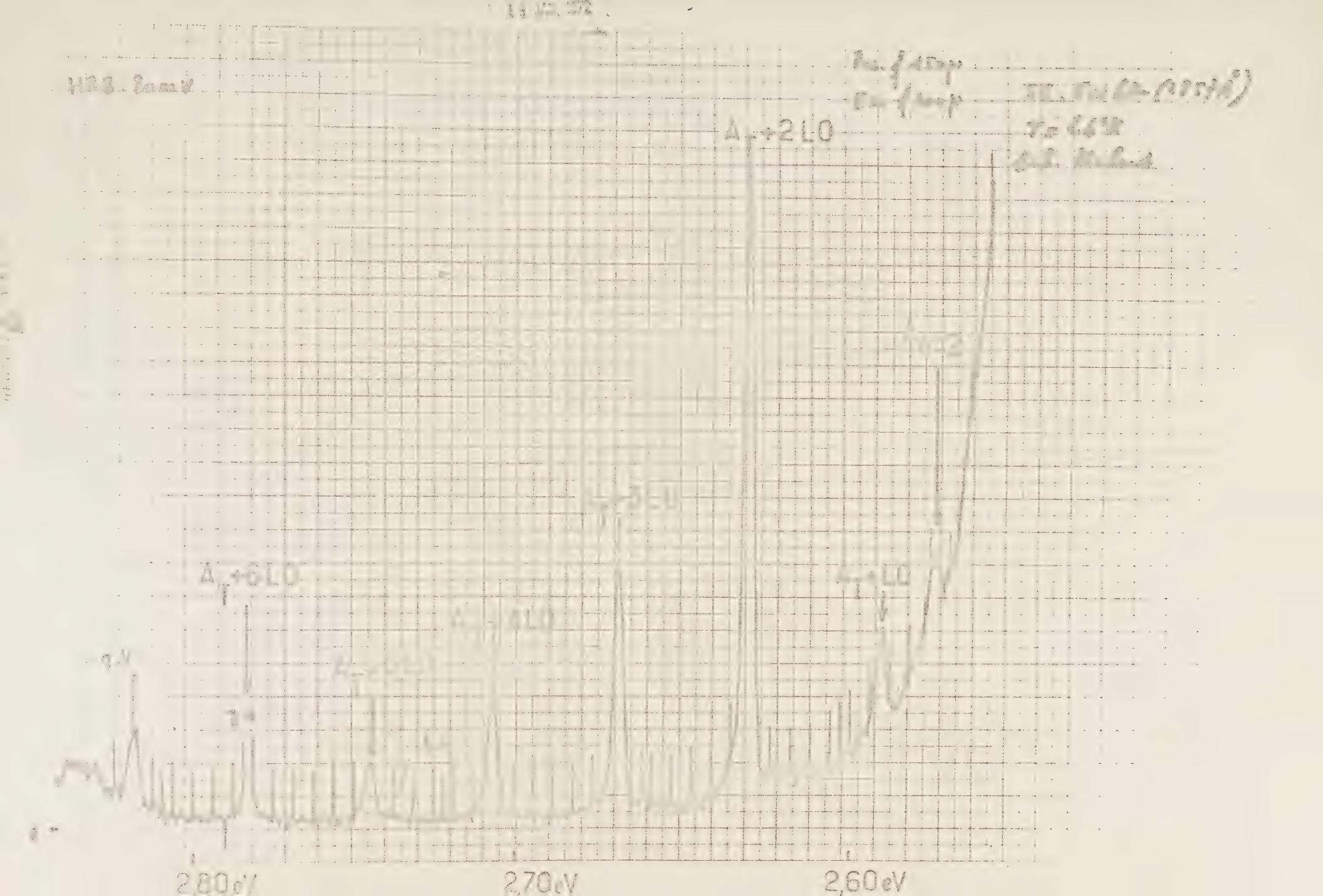
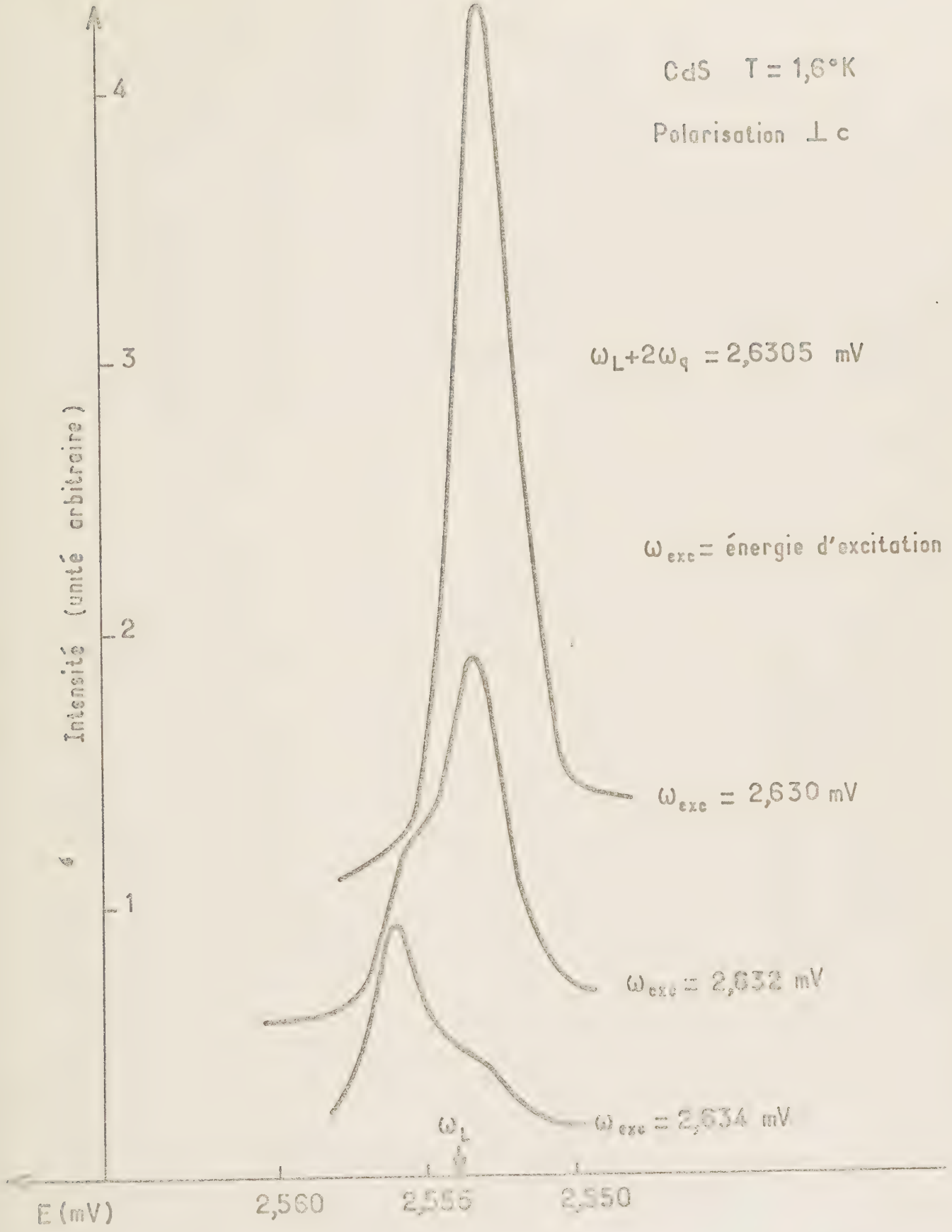

CdS
T = 30°K
forme expérimentale
forme théorique
Polarisation // c
θi = 0,044 rad.
θi = 0,088 rad.
θi = 0,124 rad.
Intensité (dB)
20
10
0
AF
2,550
2,555
E (eV)

Fig. 23


$\Gamma_1 + 2LO$
$\Gamma_5 - LO$
$\Gamma_1 + 6LO$
2,80 eV
2,70 eV
2,60 eV



Variation de la forme de raie de l'exciton libre en fonction de l'énergie d'excitation dans le cas d'un échantillon impur

Fig. 25

fortement de l'énergie à laquelle on excite l'échantillon. Le rendement radiatif de l'exciton libre présente des résonances très marquées pour une énergie d'excitation située à deux, trois, ... phonons optiques au-dessus de l'énergie de l'exciton (Fig. 24). Ces résonances sont dues à la non-thermalisation des excitations dans la bande. Dans ce cas, il est clair que l'on peuple directement les états qui rayonnent à partir des niveaux primairement excités. Il n'y a plus dans le cristal de réservoir d'excitons thermiques et le modèle théorique développé précédemment ne peut s'appliquer. On a d'ailleurs vérifié expérimentalement que la forme de raie d'exciton libre dépend fortement dans ce cas de l'énergie d'excitation. Cet effet est nettement visible dans la Fig. 25 .

IV. RECOMBINAISON RADIATIVE AVEC EMISSION DE PHONON

Dans le spectre de fluorescence du CdS il apparaît à plus basse énergie que l'exciton libre des raies assez larges situées à 4925 Å et 5001 Å. La différence d'énergie entre ces raies est égale à l'énergie d'un phonon optique longitudinal (Fig. 26). Ces deux raies, notées A_T-LO et A_T-2LO proviennent de la recombinaison d'un exciton libre avec émission conjointe d'un ou de deux phonons optiques. Ces raies ont déjà été observées antérieurement en polarisation perpendiculaire à l'axe c (10), (29), (30), (31). Leurs formes sont maintenant bien connues et interprétées (29), (30).

Nous avons étudié ces deux raies en polarisation parallèle et pour une propagation perpendiculaire à l'axe c. Deux faits marquants ressortent de cette étude : le premier réside dans l'existence même de ces raies dans la géométrie considérée ; la différence de leurs formes par rapport aux raies en polarisation perpendiculaire constitue le second aspect.

Par ailleurs, les échantillons impurs présentent un comportement tout à fait particulier : la non-thermalisation des excitations rend possible dans ce cas l'observation en fluorescence des raies avec émission de phonons provenant de niveaux situés à plus haute énergie que le fondamental de l'exciton libre : raie $A_{n=2}$-LO.

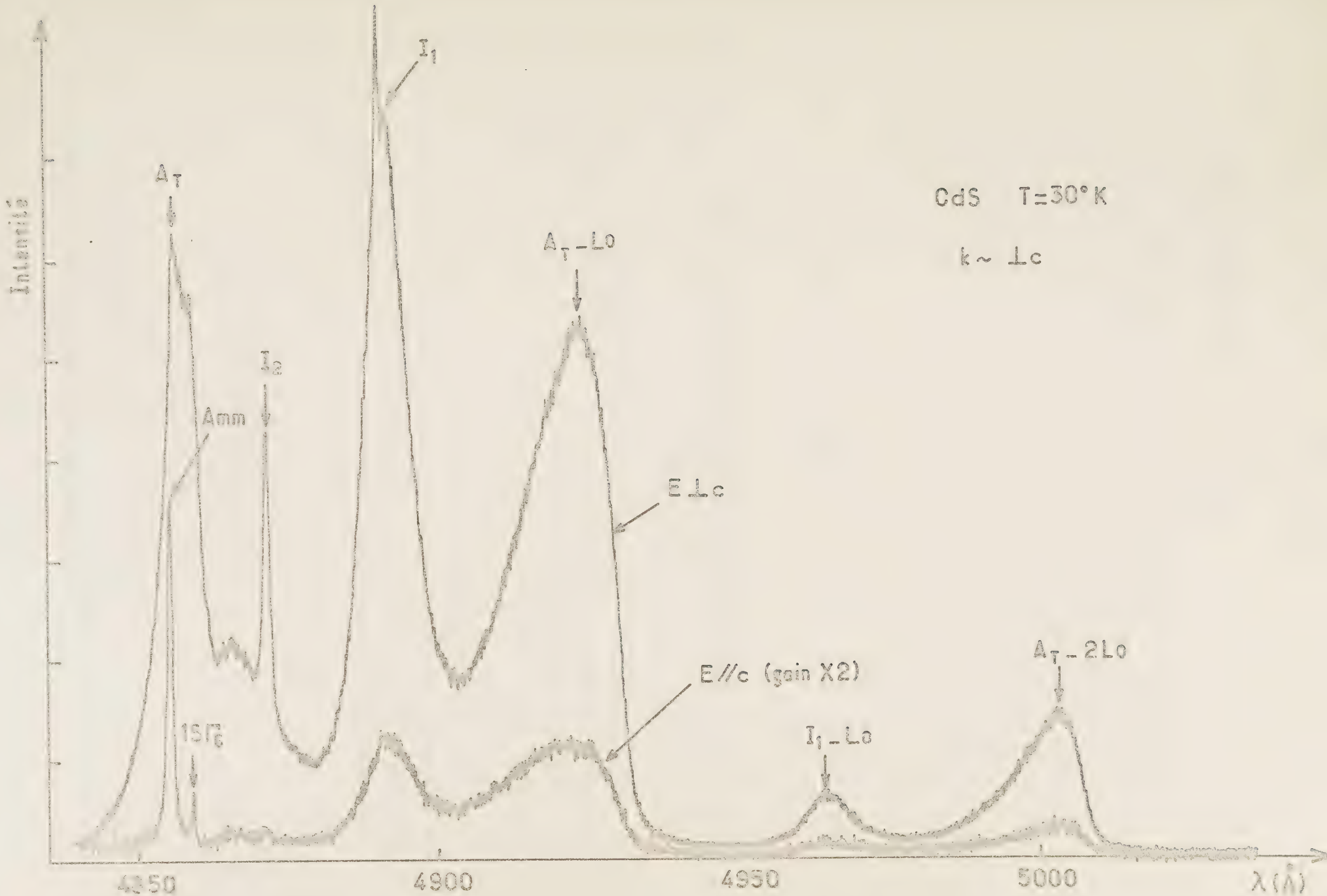

Intensité
I_1
A_T
$A_T - LO$
CdS T=30°K
k ~ ⊥c
I_2
Amm
E⊥c
E//c (gain X2)
$A_T - 2LO$
$I_1 - LO$
$1S\Gamma_6$
4850
4900
4950
5000
λ(Å)

Fig. 3.1

1. ANALYSE THEORIQUE DES FORMES DE RAIE

Pour déterminer la forme théorique des raies de fluorescence avec émission de phonon, dans le CdS, deux méthodes ont été utilisées. La première (29) est fondée sur un calcul de perturbation au second ordre dans lequel l'état initial est un exciton de vecteur d'onde K, l'état intermédiaire un exciton de vecteur d'onde nul, couplé au champ de rayonnement, et l'état final un photon d'énergie ω . L'état initial et l'état intermédiaire sont couplés par l'interaction exciton-phonon, l'état intermédiaire et l'état final sont couplés par le champ de rayonnement.

Dans ces conditions la probabilité de fluorescence pour la raie avec émission d'un phonon est donnée par :

$$I(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\lambda' k'} \frac{\langle \Psi_{\lambda k} | H_{ph} | \Psi_{\lambda' k'} \rangle \langle \Psi_{\lambda' k'} | H_{opt} | 0 \rangle}{E_\lambda - E_{\lambda' 0} - \omega_q} \right|^2 \delta(E_\lambda \omega_q \omega) \quad (IV,1,1)$$

où ω_q est l'énergie du phonon de vecteur d'onde q et H_{ph} le hamiltonien d'interaction exciton-phonon ; E_λ l'énergie de l'exciton dans l'état initial et $E_{\lambda' 0}$ l'énergie de l'exciton dans l'état intermédiaire.

En supposant que les excitons sont thermalisés entre eux on prend comme fonction de distribution des excitons dans l'état initial une répartition de Boltzmann. La forme théorique de la raie peut alors se mettre sous la forme (en ne considérant comme état intermédiaire que le niveau λ) :

$$I(\omega) = I_0 E^{n/2} \frac{\exp -E/kT}{(E - \omega_q)^2} \quad (IV,1,2)$$

avec $E = E_\lambda - E_{\lambda 0}$ $\omega = E_\lambda - \omega_q$

où $E_{\lambda 0}$ est l'énergie de l'exciton de vecteur d'onde nul du niveau λ .

Le dénominateur de l'expression (IV,1,2) induit une divergence quand $E \rightarrow \omega_q$. Tait et coll. (30) ont ont pu éliminer cette divergence en tenant compte de l'effet polariton (2ème méthode). Avec le modèle du polariton le processus considéré consiste en la diffusion par un phonon d'un polariton genre exciton vers un polariton genre photon. L'élément de matrice de diffusion donné dans l'Appendice I conduit à une forme de raie analogue à (IV,1,2). Le seul changement étant l'introduction dans le dénominateur d'énergie d'un terme constant qui n'est autre que la force d'oscillateur de l'exciton dans l'état intermédiaire, soit :

$$I(\omega) = I_0 \frac{E^{n/2} \exp -E/kT}{(E-\omega_q)^2 + 4\pi\beta E_{\lambda_0}^2} \qquad \text{(IV,1,3)}$$

Pour la raie avec émission de deux phonons, il faut utiliser une double diffusion. Le polariton qui résulte de la diffusion intermédiaire peut avoir un vecteur d'onde quelconque. On peut dire très grossièrement que la sommation sur cet état réduit d'une unité le degré du facteur $E^{n/2}$ qui devient $E^{\frac{n-2}{2}}$. D'autre part dans ce cas le dénominateur d'énergie est plus compliqué mais la raie étant située à plus basse énergie son effet est moins important : il varie alors beaucoup plus lentement que le numérateur. La forme de raie avec émission de deux phonons est alors :

$$I_2(\omega) = I_{02} \frac{E^{\frac{n-2}{2}} \exp -E/kT}{F(E)} \qquad \text{(IV,1,4)}$$

avec $E = E_\lambda - E_{\lambda_0}$ et $\omega = E - 2\omega_q$

L'exposant n que nous avons introduit dans les expressions (IV,1,3) et (IV,1,4) a une valeur qui dépend de deux facteurs. Le premier facteur est la densité d'état des excitons en $E^{1/2}$ quand on néglige les effets polaritons . Le second facteur provient de la dépendance en q de l'élément de matrice de l'interaction exciton-phonon. Le hamiltonien d'interaction exciton-phonon, calculé par Toyozawa (40)

est donné dans l'Appendice I. En négligeant le mélange des bandes en-dehors du centre de zone cet élément de matrice interdit les transitions interbandes, c'est-à-dire que les phonons ne peuvent diffuser un trou ou un électron d'une bande donnée que vers un trou ou un électron de la même bande. Donc l'interaction exciton-phonon ne couplent entre eux que les excitons formés à partir de la même bande de valence. La dépendance en q des éléments de matrice du hamiltonien exciton-phonon est analysée dans l'Appendice III. Pour les q petits il peut se mettre sour la forme :

$$\langle \Psi_{\lambda q} | H_{ph} | \Psi_{\lambda' o} \rangle \propto q^m$$

n est alors donné par :

$$n = 2m+1 \qquad \text{(IV,1,5)}$$

Remarque :

Le hamiltonien exciton phonon est indépendant du spin. Dans le cas d'une bande constituée d'états purs de spin (cas de la bande A) les interactions avec phonons ne peuvent retourner le spin si on néglige le mélange des bandes. Dans un état d'exciton A optiquement couplé les spins de l'électron et du trou sont antiparallèles et donc cet état ne peut être diffusé que vers un état optiquement couplé.

2. POLARISATION DES RAIES AVEC PHONON

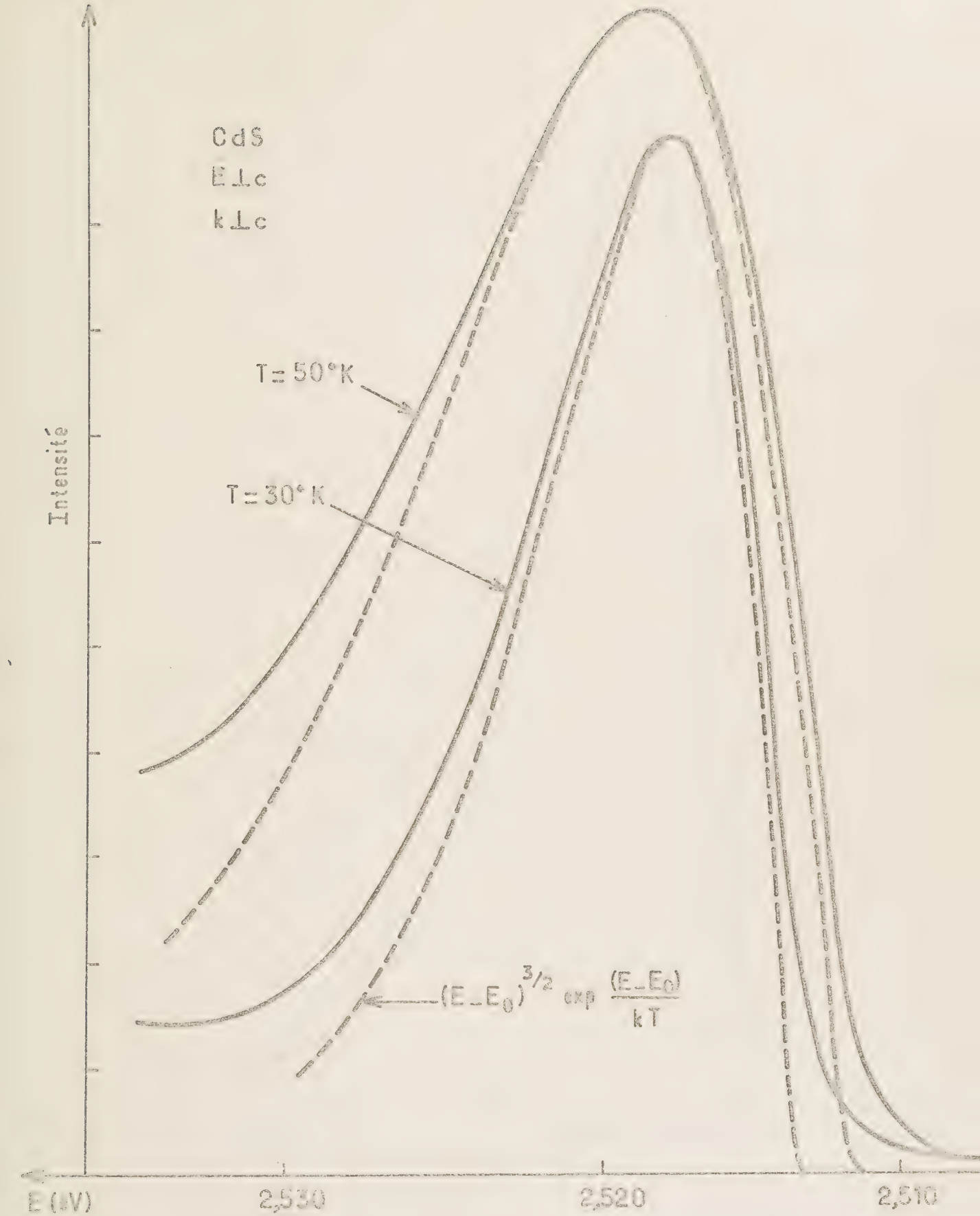
La polarisation du photon émis dans l'état final dépend de la symétrie de l'état intermédiaire intervenant dans l'élément de matrice optique de la formule (IV,1,1). Nous allons nous restreindre ici au cas où l'état initial est un exciton $A_{n=1}$ (Γ_5). Dans ce cas les états intermédiaires possibles sont $A_{n=1,2...}$. La polarisation est donnée dans le tableau ci-dessous.

Etat intermédiaire		Symétrie des excitons couplés	Polarisation du photon émis
$A_{n=1}$	1S	Γ_5	$\perp$
$A_{n=2}$	2S	Γ_5	$\perp$
	$2P_z$	Γ_5	$\perp$
	$2P_\pm$	$\Gamma_1 + \Gamma_5$	$\perp$, $/\!/$

(IV,1,6)

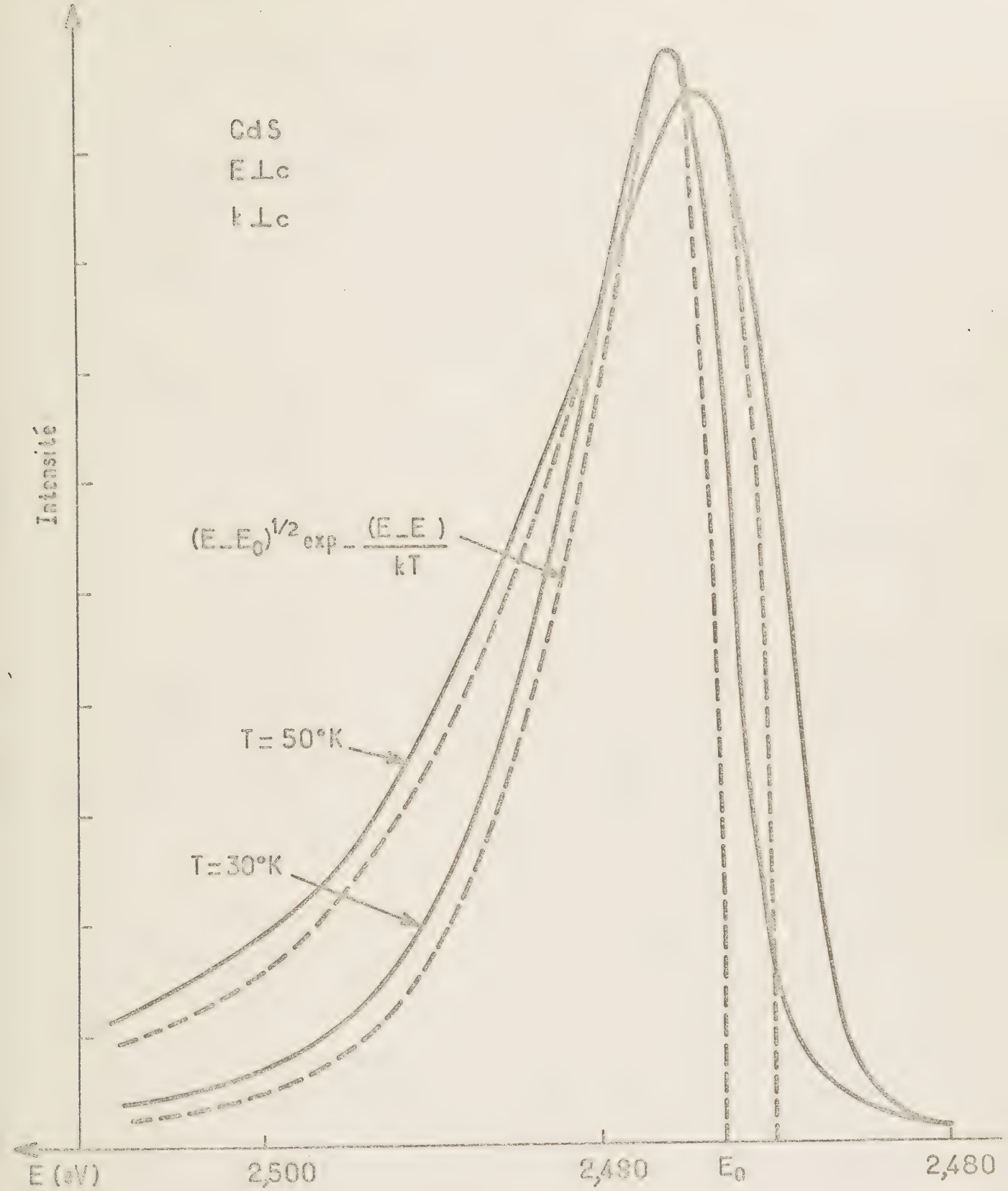
La raie $A_{n=1}$-LO est donc polarisée principalement perpendiculaire à l'axe c. Il peut exister une composante en polarisation parallèle due à la diffusion vers l'état de symétrie Γ_1 construit à partir des fonctions enveloppes $2P_\pm$.

Les niveaux $A_{n=2}$ étant situés 20 meV au-dessus du niveau $A_{n=1}$, le dénominateur d'énergie pour ces états intermédiaires est grand et donc leur contribution sera faible.



Raie d'émission $A_T - L_0$ en polarisation ⊥

Fig. 27



Raie d'émission $A_T - 2L_0$ en polarisation ⊥

Fig. 28

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Les raies d'émission A_T-LO et A_T-2LO en polarisation perpendiculaire sont données pour diverses températures dans les figures 27 et 28 Pour cette polarisation on se restreint à l'état intermédiaire $A_{n=1}$ (Γ_5). Dans ces conditions $m = 1$ et les formes de raie théoriques sont :

Polarisation perpendicualire

$$A_T\text{-}LO \longrightarrow I_1^{\perp} \propto E^{3/2} \exp -\frac{E}{kT}$$

$$A_T\text{-}2LO \qquad I_2^{\perp} \propto E^{1/2} \exp -\frac{E}{kT} \qquad \text{(IV,1,7)}$$

On a négligé dans les expressions ci-dessus les dénominateurs. L'accord avec les résultats expérimentaux est assez satisfaisant.

Le taux de polarisation mesuré des raies A_T-LO et A_T-2LO (figure 29) varie linéairement en fonction de l'énergie. Cela nous conduit aux relations suivantes :

$$I_1^{//} \propto E \times I_1^{\perp} \propto E^{5/2} \exp -\frac{E}{kT}$$

$$I_2^{//} \propto E \times I_2^{\perp} \propto E^{3/2} \exp -\frac{E}{kT} \qquad \text{(IV,1,8)}$$

Les profils (IV,1,8) s'accordent assez bien avec les formes expérimentales des raies en polarisation représentées sur les figures 30 et 31 .

Il semble d'après le tableau(IV,1,6) que le premier état intermédiaire pouvant conduire à une fluorescence en polarisation parallèle soit $A_{n=2}$ $P_{\pm}$. Des résultats de l'Appendice III on tire dans ce cas m = constante, ce qui nous conduit pour la raie A_T-LO à la forme théorique suivante :

$$I_1^{//} \propto E^{1/2} \exp \frac{-E}{kT} \qquad \text{(IV,1,9)}$$

L'expression (IV,1,9) ne s'accorde pas avec la forme expérimentale (IV,1,8) observée.

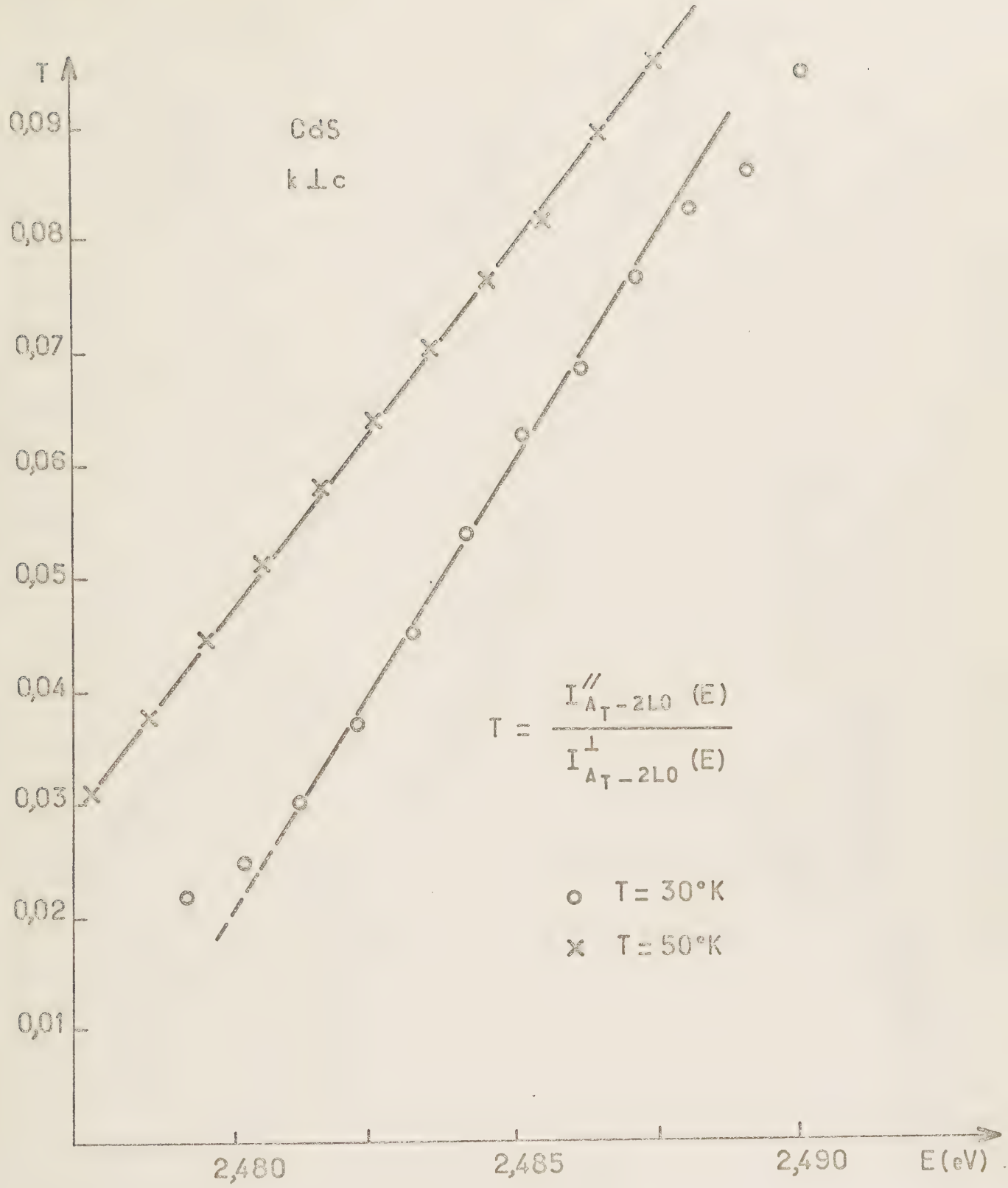
Il nous est apparu qu'une autre contribution pouvait provenir des excitons du type B permis en polarisation parallèle. En effet si on tient compte du mélange de bande de valence résultant d'une perturbation $\vec{k}.\vec{p}$ la transition phonon assistée $A_{n=1} \longrightarrow B_{n=1}$ devient permise. Nous avons développé le calcul de ce processus dans le cadre d'une théorie $\vec{k}.\vec{p}$ au premier ordre. Nous ne donnerons pas ici le détail des calculs dont les résultats négatifs donnent une forme en $E^{1/2} \exp -\frac{E}{kT}$

Dans l'état actuel de notre analyse des raies avec émission de phonon nous ne sommes pas en mesure de donner une interprétation théorique des formes expérimentales des pics A_T-LO et A_T-2LO en polarisation parallèle et en propagation perpendiculaire à l'axe c.

En fait dans ce cas le calcul des formes de raies devrait tenir compte de tous les états intermédiaires y compris les niveaux d'excitons B et C qui peuvent être mélangés avec l'exciton A en-dehors du centre de zone. A ce propos se pose d'ailleurs le problème du calcul correct du mélange des excitons provenant de bandes différentes.
Si on peut négliger ces états intermédiaires en polarisation perpendiculair car le terme qui provient de la diffusion interbande est alors prépondérant, il n'en reste pas moins que d'autres contributions sont possibles.

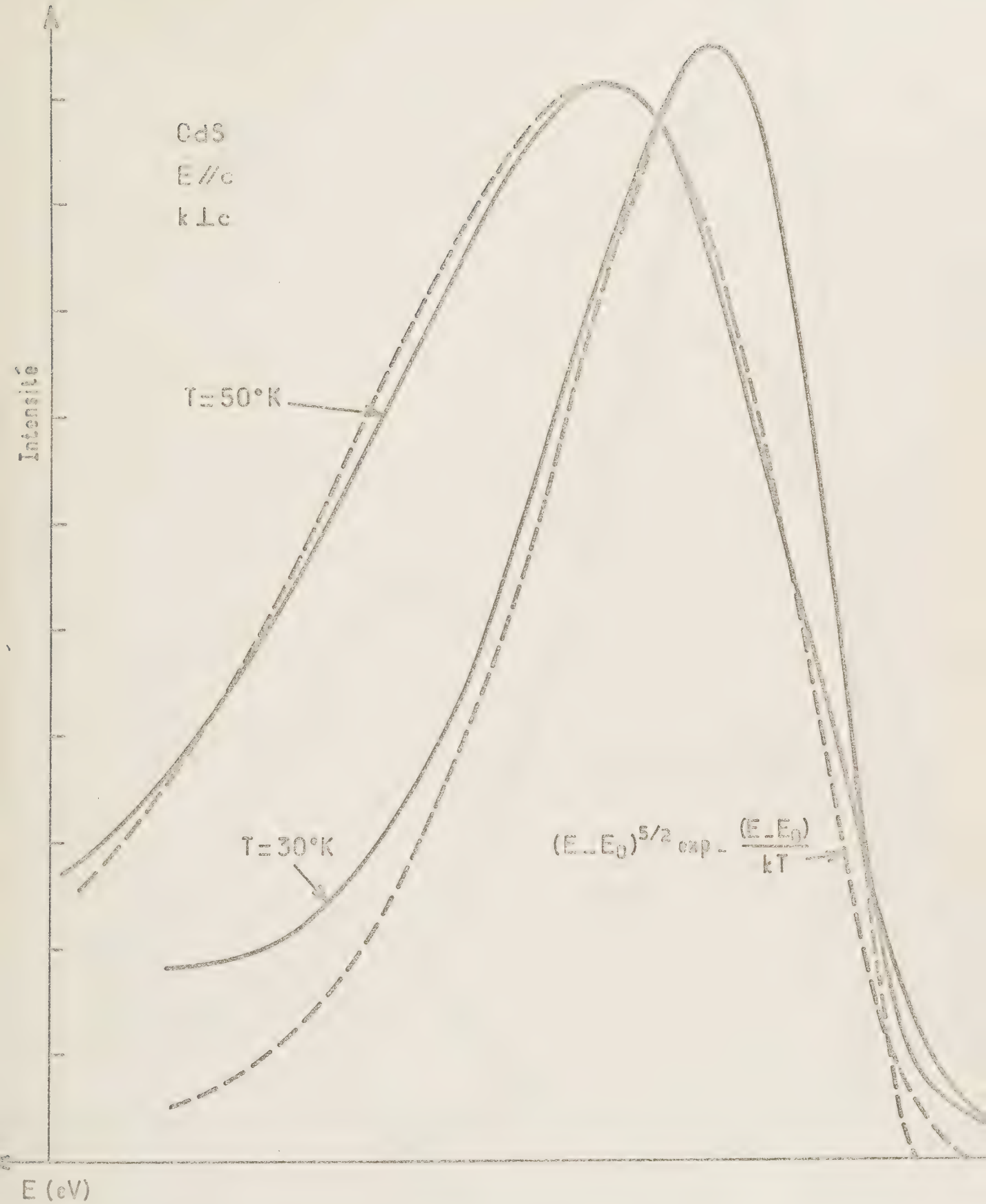
Remarque. Pour une propagation faisant un angle θ avec l'axe c, les raies A_T-LO et A_T-2LO en polarisation // (polarisation extraordinaire), o la même forme qu'en polarisation $\perp$. Quand on fait varier l'angle θ à partir de 0 le changement de forme s'observe pour des valeurs très faibles de θ . Dès que θ n'est plus strictement nul le mode d'exciton mixte intervient et la forme des raies $A_m - LO$ et $A_m - 2LO$ (A_m = exciton mixte $A_{n=1}$) sont données par les expressions (IV,1,7). On peut montrer dans ce cas que le taux de polarisation en fonction de l'angle est donné par :

$$T_{A-LO} = \frac{I''_{A_m-LO}}{I_{A_T-LO}} \propto \frac{4\pi\beta}{4\pi\beta_\perp} \propto \sin^2\theta \qquad \text{(IV,1,10)}$$



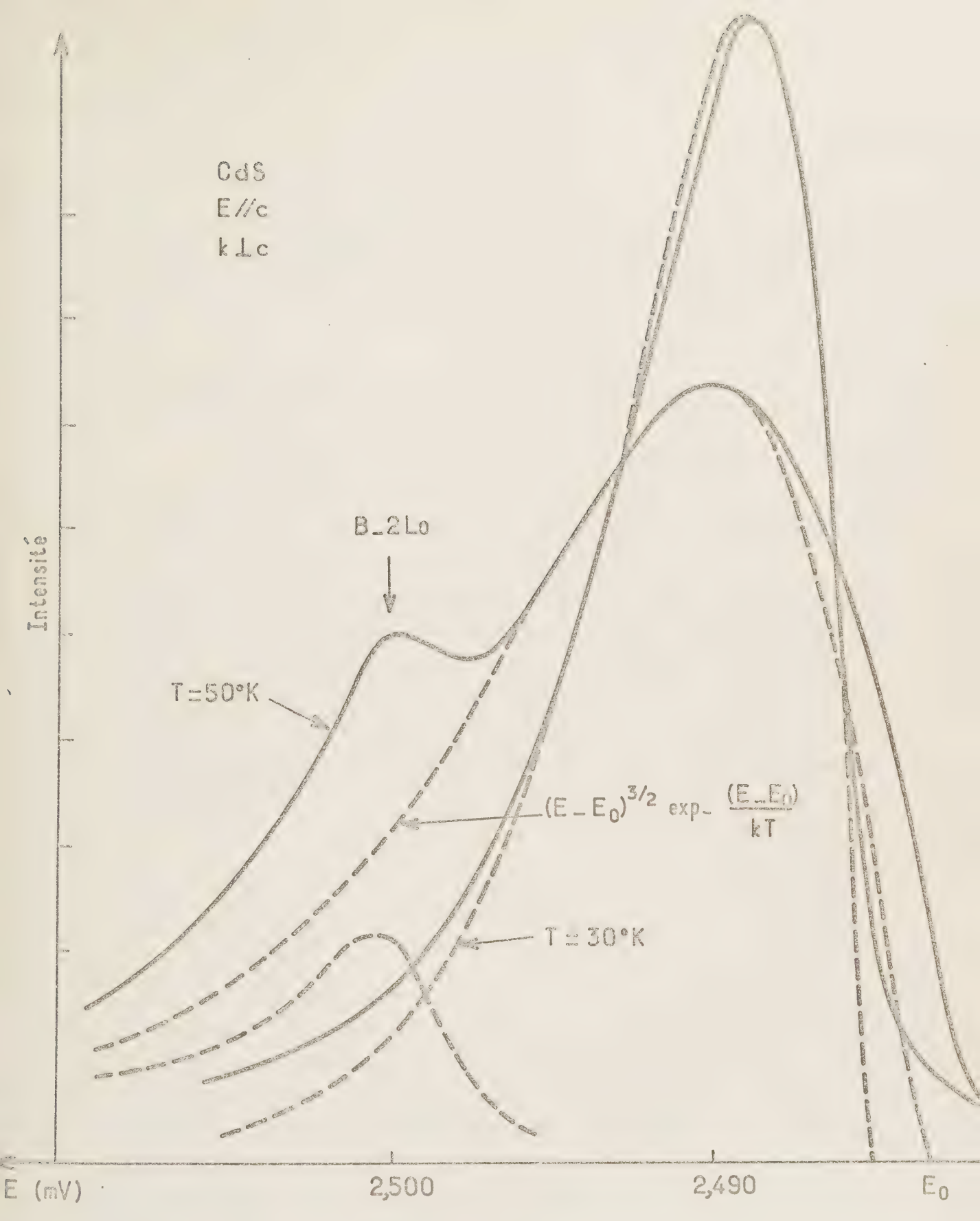
Taux de polarisation de la raie $A_T - 2LO$ en fonction de l'énergie

Fig. 29



Raie d'émission $A_T - L_0$ en polarisation //

Fig - 30



Raie d'émission A_T_2Lo en polarisation //

Fig_31

Nous avons reporté sur la figure 32 les variations de T_{A-LO} ainsi que la variation de T_{I_2} défini dans la formule(III,3,1).

4. REPLIQUE PHONON ACOUSTIQUE DE L'EXCITON LIBRE

A plus haute température les processus d'absorption de phonon deviennent importants. A plus haute température (T = 70°K) il apparaît dans le spectre de fluorescence une raie large située à plus haute énergie que l'exciton libre (figure 33).
Cette raie apparaît pour les deux polarisations et subsiste en polarisation parallèle même pour une propagation perpendiculaire à l'axe c. On interprète cette raie (en polarisation //) comme résultant de la diffusion d'un exciton A_L vers un polariton B de symétrie Γ_{1T} (figure V). A propos de cette raie se posent les mêmes problèmes, en ce qui concerne la forme de raie, que pour la raie A - LO .

5. RAIE $A_{n=2}$-LO

Jusqu'à présent nous avons présenté dans ce Chapitre des spectres obtenus sur des échantillons purs. Nous avons montré au paragraphe (III,3,d) précédent, qu'il n'y avait pas thermalisation des excitations dans les échantillons impurs. Les mécanismes rapides de perte d'énergie (émission de phonon LO) qui conduisent directement à des états de vecteur d'onde nul à partir des états primairement excités contribuent principalement à la fluorescence. Quand on excite ces

échantillons avec une énergie résonante pour le niveau $A_{n=2}$ il apparaît dans le spectre de fluorescence une nouvelle raie située à 4885 Å (figure 34). La position en énergie de cette raie indique qu'elle provient de la recombinaison radiative d'un exciton $A_{n=2}$ avec émission simultanée d'un phonon optique longitudinal. Dans les mêmes conditions si on excite sur le niveau $A_{n=1}$ la raie $A_{n=1}$-LO n'est pas observable.

Nous allons comparer les probabilités d'émission $A_{n=2}$-LO, quand on excite sur $A_{n=2}$, et $A_{n=1}$-LO quand on excite sur $A_{n=1}$.

- Cas $A_{n=2}$-LO

En excitant optiquement sur $A_{n=2}$ on crée des excitons $A_{n=2,S}$ ou $A_{n=2,P}$ de vecteur d'onde nul (transitions verticales).

La probabilité de recombinaison est donnée par (IV,5,1), soit :

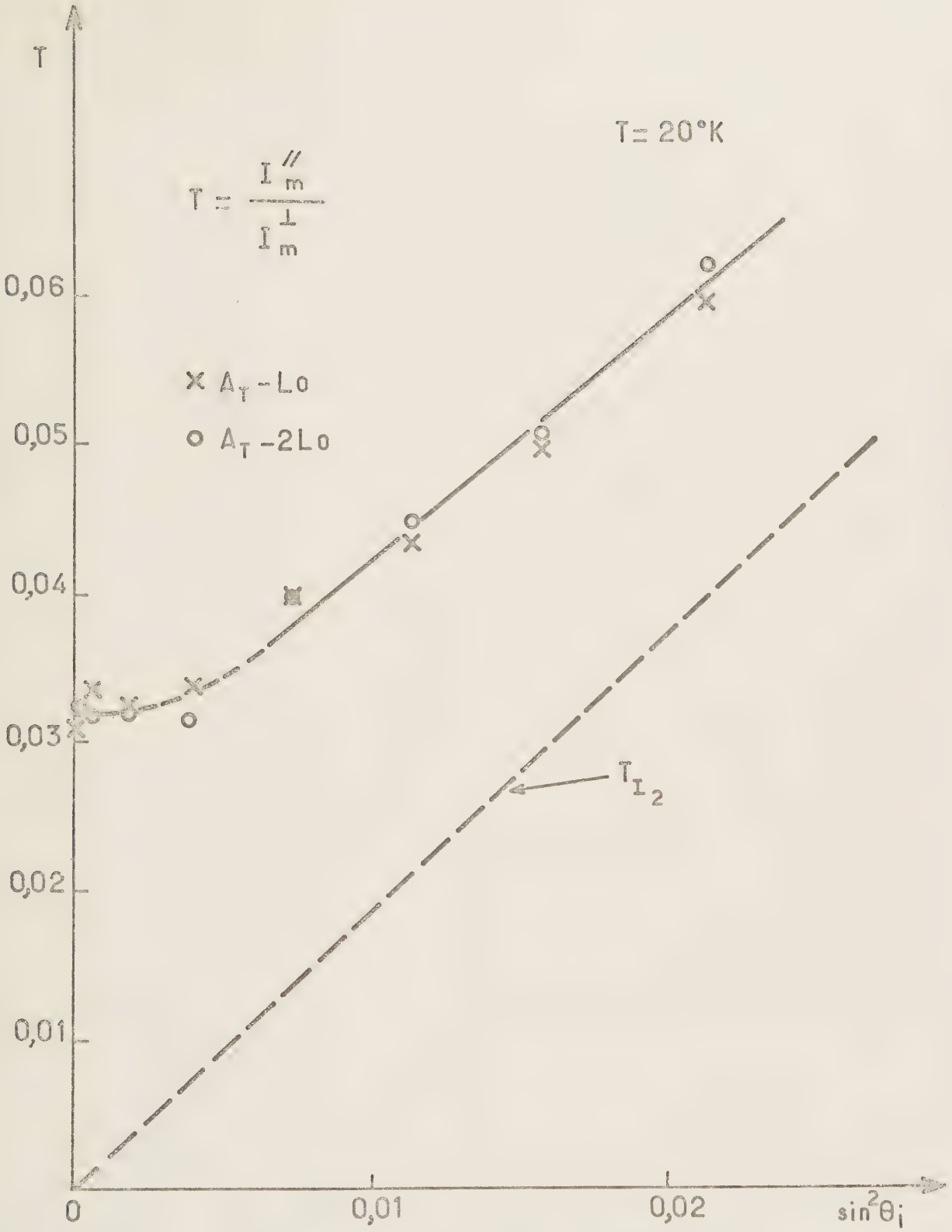
$$I_{A_{n=2}\text{-LO}} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{A_{int}} \frac{\langle A_{n=2,S \text{ ou } P} | H_{ph} | A_{int} \rangle \langle A_{int} | H_{opt} | 0 \rangle}{E_{int} - E_f} \right|^2 \quad \text{(IV,5,1)}$$

Compte tenu de la dépendance en q de l'hamiltonien exciton-phonon (Appendice III) les seuls états couplés à K = 0 sont : $A_{n=2,P\pm}$ et $A_{n=1}$. La probabilité d'émission est alors donnée par :

$$I_{A_{n=2}\text{-LO}} \propto \frac{|\langle A_{n=2,P} | H_{ph} | A_{n=1} \rangle|^2}{(E_{A_{n=2}} - E_{A_{n=1}} - \omega_q)^2} f_{A_{n=1}}$$

où ω_q est l'énergie du phonon LO et $f_{A_{n=1}}$ est la force d'oscillateur de l'exciton $A_{n=1}$.

- Cas $A_{n=1}$-LO



Variation du taux de polarisation des raies $A_T - L_0$ et $A_T - 2L_0$ en fonction de l'angle d'émergeance

Fig. 32

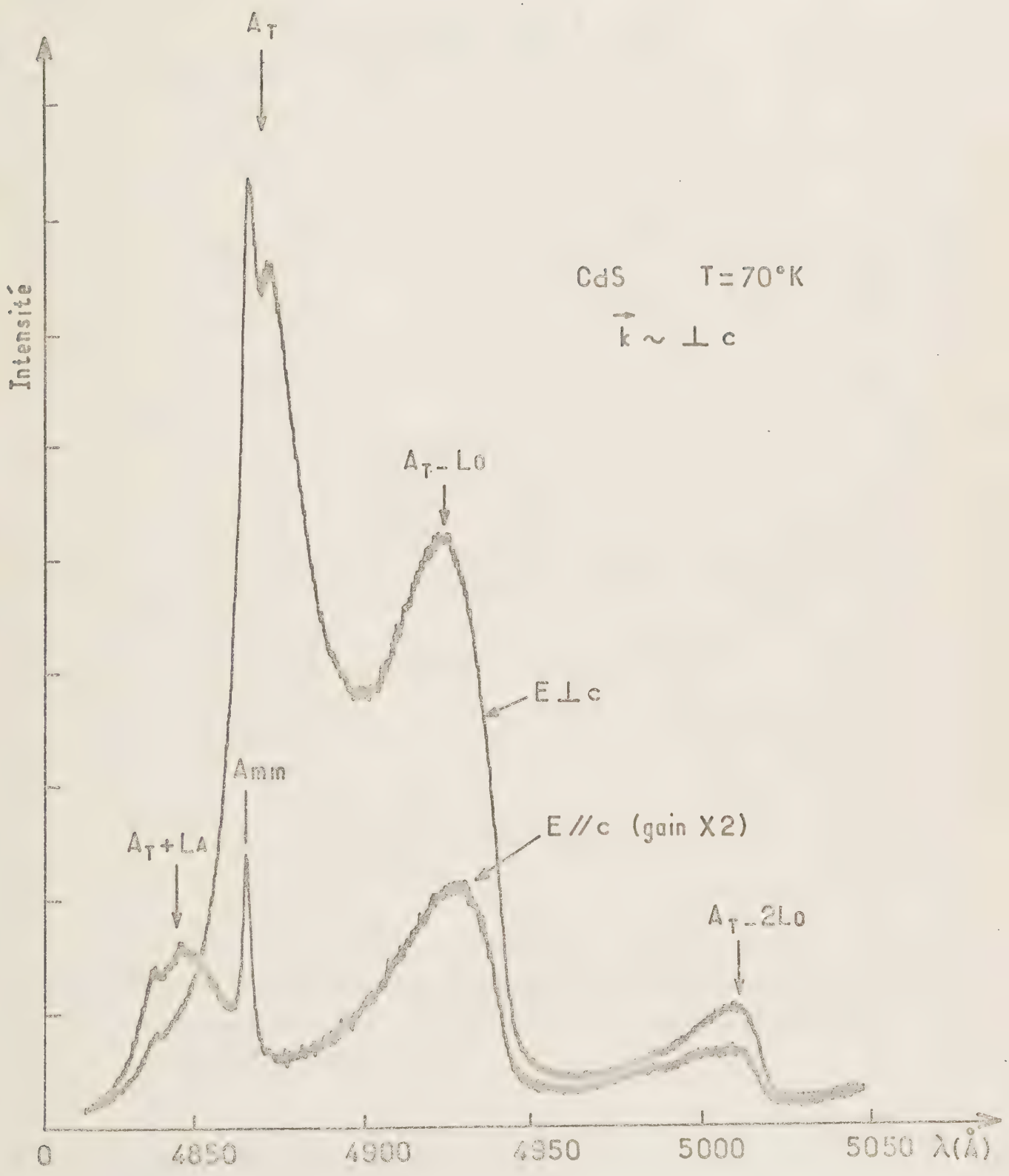

A
Intensité
A_T
CdS T=70°K
$\vec{k} \sim \perp c$
$A_T - L_O$
E⊥c
Amin
E//c (gain X2)
$A_T + L_A$
$A_T - 2L_O$
0
4850
4900
4950
5000
5050 λ(Å)

Fig. 33

On montre de même que la probabilité d'émission pour la raie $A_{n=1}$-LO est donnée par :

$$I_{A_{n=1}-LO} \propto \frac{\left|\langle A_{n=2,P}|\ H_{ph}\ |A_{n=1}\rangle\right|^2}{(E_{A_{n=1}} - E_{A_{n=2}} - \omega_q)^2} f_{A_{n=2}}$$

Le rapport des intensités des deux raies est alors donné par :

$$\frac{I_{A_{n=1}-LO}}{I_{A_{n=2}-LO}} = \frac{f_{A_{n=2\,P}}}{f_{A_{n=1}}} \times \frac{(E_{A_{n=2}} - E_{A_{n=1}} - \omega_q)^2}{(E_{A_{n=1}} - E_{A_{n=2}} - \omega_q)^2}$$

Le rapport des forces d'oscillateurs des niveaux $A_{n=2}$ et $A_{n=1}$ est tel que :

$$\frac{f_{A_{n=2\,P}}}{f_{A_{n=1}}} \ll 1$$

La différence des énergies $\Delta E = E_{A_{n=2}} - E_{A_{n=1}}$ est égale au $\frac{3}{4}$ du Rydberg de l'exciton A, soit :

$$\Delta E = 22\,meV \qquad \omega_q = 38\,meV$$

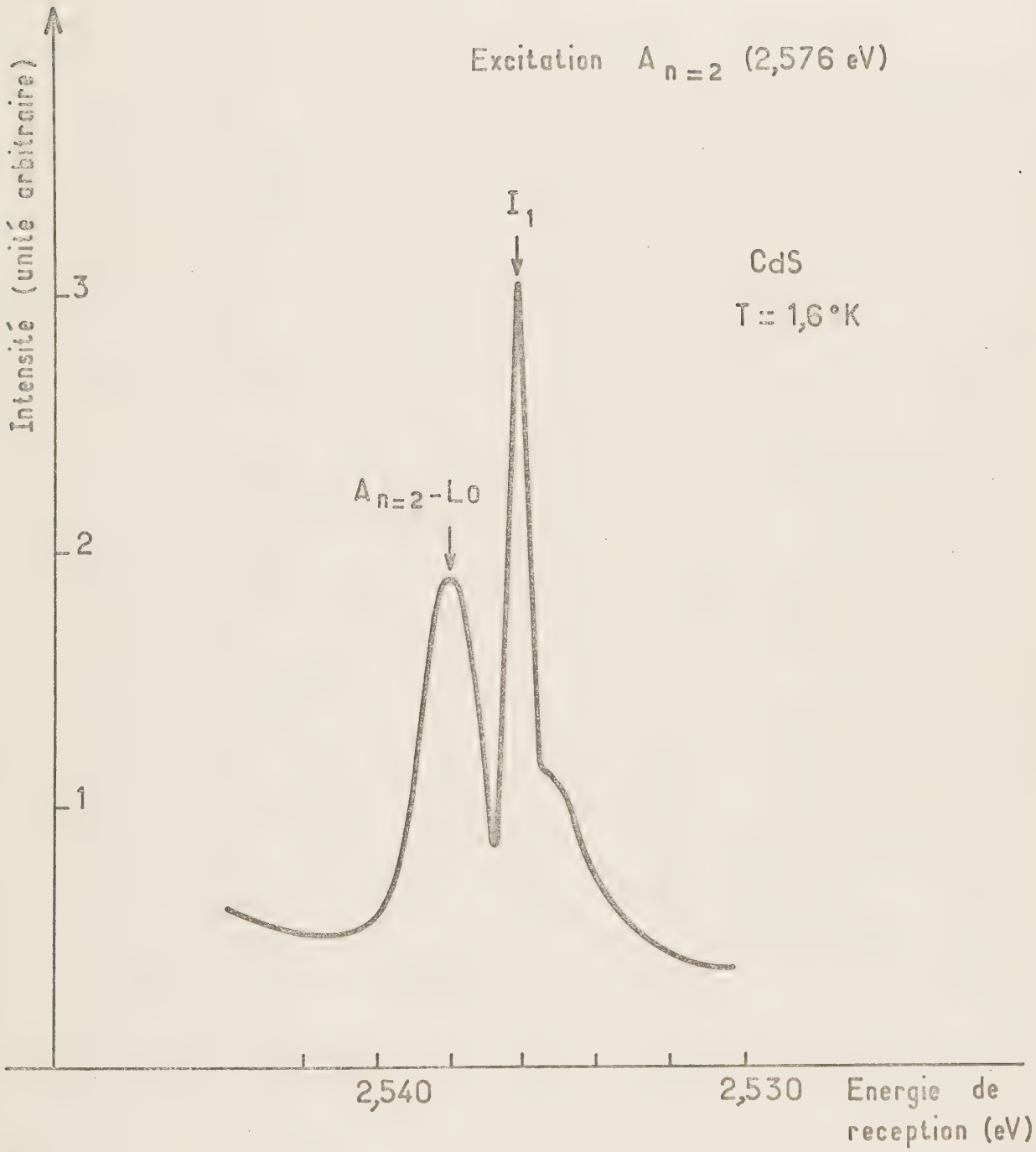
On en déduit pour le rapport des raies la limite suivante :

$$\frac{I_{A_{n=1}-LO}}{I_{A_{n=2}-LO}} \ll 0{,}07$$

La raie $A_{n=2}$-LO est favorisée par l'influence de deux facteurs : diminution du dénominateur d'énergie dans l'état intermédiaire et valeur plus grande de la probabilité de recombinaison optique de l'état intermédiaire $A_{n=1}$.

L'existence de la raie $A_{n=2}$-LO constitue une preuve que les processus de transition interbandes ne sont pas négligeables. Ces processus doivent donc intervenir dans le calcul des raies avec

phonon en polarisation parallèle. La forme de raie est alors le résultat de l'interférence de plusieurs termes ayant des dépendances en énergie différentes ($E^{1/2}$, $E^{3/2}$, ...). Le résultat final peut donc être une fonction assez complexe de l'énergie.



Raie $A_{n=L}$-LO avec excitation sur $A_{n=2}$

Fig. 34

V. ORIENTATION DE SPIN PAR POMPAGE OPTIQUE

G. Lampel a montré(33)(34) la possibilité d'effectuer une orientation de spin par pompage optique dans un semi-conducteur. Cet effet est analogue au pompage optique entre niveaux atomiques dans les gaz. Dans les semiconducteurs, le couplage spin-orbite lève au moins partiellement la dégénérescence entre bandes de valence. Il en résulte que l'excitation en lumière polarisée circulairement peut conduire à une orientation préférentielle du spin des porteurs créés.

Dans le cas du sulfure de cadmium, le couplage spin-orbite et le champ cristallin découplent entièrement les bandes de valence. La situation semble plus favorable que dans les composés III-V ; cependant, une difficulté liée à l'anisotropie surgit. Dans le premier chapitre, nous avons montré, pour une propagation perpendiculaire à l'axe c, que le niveau An=1 optiquement couplé est une fois dégénéré et pour cette propagation les vibrations circulaires ne constituent pas de "bons modes" du système. Inversement, en propagation parallèle à l'axe c, le niveau An=1, ainsi que tous les autres nivcaux optiquement couplés, sont deux fois dégénérés : on peut alors choisir comme modes propres soit les deux vibrations polarisées linéairement à 90°, soit les vibrations circulaires droites ou gauches que nous appellerons par la suite respectivement σ^+ et σ^- .

1. ETUDE THOERIQUE DES PROBABILITES D'ABSORPTION EN LUMIERE CIRCULAIRE

a) Hamiltonien d'interaction avec le champ de rayonnement en lumière circulaire

Considérons une vibration lumineuse de fréquence ω se propageant dans la direction de l'axe z, et définie par son potentiel vecteur A de composantes :

$$\vec{A} \left| \begin{array}{l} A_x = A_{ox} \sin(\omega t - kz) \\ A_y = A_{oy} \sin(\omega t - kz + \varphi) \\ A_z = 0 \end{array} \right.$$

$\vec{A}$ peut être considéré comme la représentation du nombre complexe A_+ défini par :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} A_+ = a_+ \exp i(\omega t - kz) + a_- \exp(\omega t - kz) - i \qquad (V,1,1)$$

avec :

$$A_+ = A_x + i A_y \qquad (V,1,2)$$

où a_+ et a_- sont des nombres complexes.

On vérifie aisément les propriétés suivantes :

Lumière σ_+

$$a_+ = -i \frac{|\vec{A}|}{\sqrt{2}} \quad , \quad a_- = 0$$

Lumière σ_-

$$a_+ = 0 \qquad a_- = i \frac{|\vec{A}|}{\sqrt{2}}$$

La connaissance des deux nombres a_+ et a_- permet donc de caractériser entièrement une lumière quelconque dans la base des vibrations circulaires. L'Hamiltonien d'interaction avec le champ de rayonnement peut alors se mettre sous la forme :

$$H_{opt} = -\underbrace{(a_-^* p_+ + a_+ p_-) \exp i(\omega t - kz)}_{\text{Terme d'émission}} - \underbrace{(a_+^* p_+ + a_- p_-) \exp -i(\omega t - kz)}_{\text{Terme d'absorption}} \qquad (V,1,3)$$

avec
$$p_+ = -\frac{p_x + i p_y}{\sqrt{2}}$$
$$p_- = \frac{p_x - i p_y}{\sqrt{2}}$$

b) Absorption en lumière circulaire due à des niveaux excitoniques. Cas du CdS

La probabilité d'absorption entre l'état fondamental du cristal et un niveau d'exciton, décrit par la fonction d'onde ψ_λ^k, s'obtient à partir de l'élément de matrice (I,3,1). Si la lumière excitatrice est décomposée en vibrations circulaires droite et gauche cet élément de matrice s'écrit :

$$M \simeq \langle \psi_\lambda^K | (a_+^* p_+ + a_- p_-) \exp -i(\omega t - kz) | 0 \rangle \qquad (V,1,4)$$

Pour une lumière σ_+ pure ou σ_- pure on peut définir :

$$M_+ \simeq a_+^* \langle \psi_{\lambda K} | \; p_+ \; | 0 \rangle$$
$$M_- \simeq a_- \langle \psi_{\lambda K} | \; p_- \; | 0 \rangle \qquad (V,1,5)$$

La prévision du taux d'orientation des excitons, créés par la lumière absorbée, nécessite la connaissance des fonctions d'onde des excitons $\psi_{\lambda K}$. Si on se place dans l'approximation des transitions verticales, les probabilités de transition sont données par le développement (I,3,3). Dans le cas des excitons de fonction enveloppe de symétrie S (An=1,2... ; Bn=1,2... ; Cn=1,2... ; ...) les éléments de matrice (V,1,5) se réduisent à :

$$M_+ \simeq a_+^* \; U_\lambda(0) \; \langle u_{c,i} | \; p_+ \; | u_{v,j} \rangle$$
$$M_- \simeq a_- \; U_\lambda(0) \; \langle u_{c,i} | \; p_- \; | u_{v,j} \rangle \qquad (V,1,6)$$

où C est un indice de bande de conduction, V un indice de bande de valence. Dans la bande de conduction les fonctions d'onde sont pures de spin ; nous conviendrons de repérer les deux fonctions de cette bande par l'indice i prenant les valeurs $\pm \frac{1}{2}$. En raison du couplage spin-orbite les fonctions d'onde électroniques des bandesde valence ne sont pas pures de spin, nous repérons chacune des deux fonctions d'onde des trois bandes de valence A,B,C par les valeurs suivantes de l'indice j :

bande A $\quad j = \pm \frac{3}{2}$

bande B $\quad j = \pm \frac{1}{2}$

bande C $\quad j = \pm \frac{1}{2}$

Les expressions (V,1,6) montrent que les règles de sélection en lumière polarisée circulaire ne font intervenir que le terme $\langle u_{c,i} | p_{\pm} | u_{vj} \rangle$, qui correspond simplement à la transition bande à bande de l'électron et du trou qui se lient pour former l'exciton. Les fonctions d'onde de la bande de conduction et des diverses bandes de valence sont données dans le Chapitre I.

En propagation parallèle à l'axe c chaque niveau d'exciton se sépare en un doublet de symétrie Γ_5 qui est optiquement couplé et, soit un doublet de symétrie Γ_6 non couplé pour l'exciton A, soit deux singlets de symétrie Γ_1 et Γ_2 non couplés pour les excitons B et C (Tableau I,3,4).

Les fonctions d'onde de l'électron et du trou qui forment le doublet Γ_5 sont données dans le tableau ci-dessous. Dans ce tableau nous donnons pour les bandes de valence la fonction d'onde de l'électron enlevé, la fonction d'onde du trou correspondant s'obtient en appliquant l'opérateur de renversement du sens du temps sur la fonction d'onde de l'électron enlevé(35). Les fonctions d'onde de l'exciton, $\Psi_{v,l}$, sont repérées par un indice de bande V et un indice de dégénérescence l .

j et i étant les indices définis plus haut, on a : $l = i - j$

		Electron enlevé dans la bande de valence		Electron créé dans la bande de conduction	
$A\Gamma_5$	ψ^{-1}_A	$u_{A,3/2}$	$X_+\|\uparrow\rangle$	$u_{c,1/2}$	$S\|\uparrow\rangle$
	ψ^{+1}_A	$u_{A,-3/2}$	$X_-\|\downarrow\rangle$	$u_{c,-1/2}$	$S\|\downarrow\rangle$
$B\Gamma_5$	ψ^{-1}_B	$u_{B,+1/2}$	$\alpha X_+\|\downarrow\rangle + \beta Z\|\uparrow\rangle$	$u_{c,-1/2}$	$S\|\downarrow\rangle$
	ψ^{+1}_B	$u_{B,-1/2}$	$\alpha X_-\|\uparrow\rangle + \beta Z\|\downarrow\rangle$	$u_{c,+1/2}$	$S\|\uparrow\rangle$
$C\Gamma_5$	ψ^{-1}_C	$u_{C,+1/2}$	$-\beta X_+\|\downarrow\rangle + \alpha Z\|\uparrow\rangle$	$u_{c,-1/2}$	$S\|\downarrow\rangle$
	ψ^{+1}_C	$u_{C,-1/2}$	$-\beta X_-\|\uparrow\rangle + \alpha Z\|\downarrow\rangle$	$u_{c,+1/2}$	$S\|\uparrow\rangle$

(V,1,7)

avec $\alpha = \sqrt{1 - q_7^2}$ $\beta = q_7$ $X_{\pm} = \mp \dfrac{X \pm iY}{\sqrt{2}}$

A l'aide de la table des coefficients de couplage du groupe de Koster (8), on peut calculer aisément les éléments de matrice de transition optique en lumière circulaire entre les fonctions X_+ X_- et S il vient :

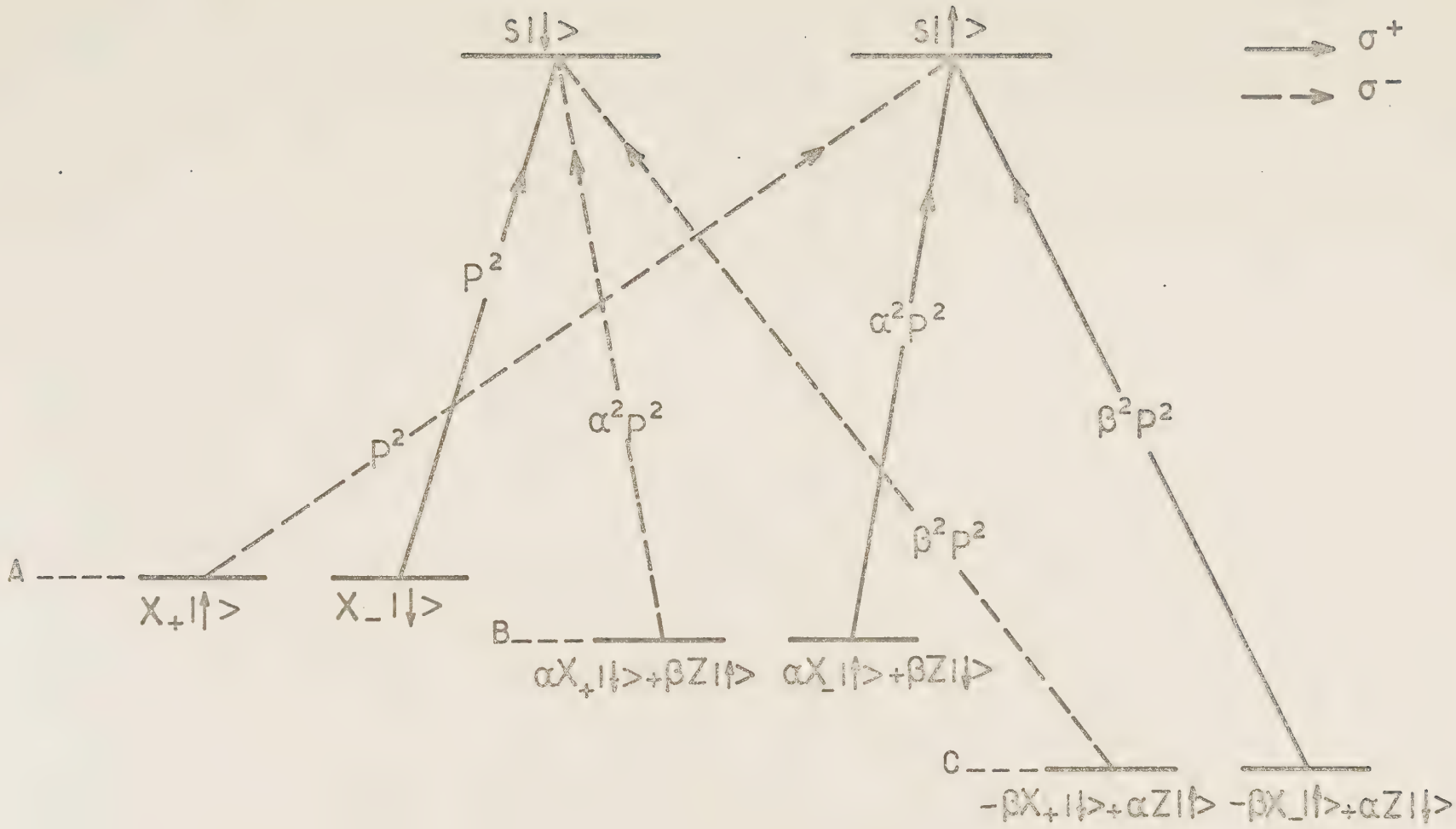
$$\langle S | P_+ | X_- \rangle = P$$
$$\langle S | P_- | X_- \rangle = 0$$
$$\langle S | P_+ | X_+ \rangle = 0$$
$$\langle S | P_- | X_+ \rangle = -P \qquad (V,1,8)$$

Des résultats consignés dans le Tableau (V,1,7) et des relations (V,1,8) il est possible de déduire les transitions induites par une

lumière σ_+ ou σ_- entre les niveaux d'exciton, ainsi que leurs amplitudes relatives. Les résultats sont indiqués sur la figure 35. On vérifie aisément que des conventions introduites jusqu'ici il résulte que l'absorption de lumière σ_+ crée un exciton dans un état $J = 1$ et l'absorption de lumière σ_- crée un exciton dans un état $J = -1$. Notre notation traduit la conservation de la composante du moment cinétique sur l'axe z. Une lumière résonante pour l'exciton An=1 crée dans le cristal des excitons An=1. L'électron et le trou qui forment l'exciton sont dans les états de spin respectivement $|\downarrow\rangle$ et $|\uparrow\rangle$ pour une lumière σ_+ et $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ pour une lumière σ_-. Pour une excitation résonante avec les excitons B ou C la situation est inversée.

Dans le cas des échantillons impurs, en plus de l'absorption due aux excitons libres, il apparaît des raies d'absorption sur les divers niveaux d'exciton piégés : I_{1A}, I_{2A}, I_{1B}, I_{2B}. On note par I_{1B} et I_{2B} les complexes résultant du piégeage d'un exciton B respectivement sur un accepteur neutre et un donneur neutre. La connaissance de la symétrie de ces complexes et les conclusions de ce paragraphe permettent de prévoir le rapport des coefficients d'absorption en lumière σ_+ et σ_- de ces divers niveaux. Nous analyserons chaque cas particulier dans le paragraphe 2.

Les considérations théoriques développées ci-dessus montrent qu'il est possible en excitant convenablement un semiconducteur, d'orienter le spin des porteurs (électron et trou) qui se lient en exciton libre ou piégé. La méthode la plus directe de détection de cette orientation consiste à analyser la polarisation de la lumière de fluorescence(36). En effet les éléments de matrice intervenant dans les processus de recombinaison radiative sont les mêmes que ceux qui déterminent l'absorption. Les niveaux qui absorbent une lumière de symétrie donnée réémettent une lumière de même symétrie. Les mécanismes de piégeage des excitons sur les impuretés peuvent conserver partiellement une orientation initialement créée, qui peut être détectée sur la fluorescence des excitons piégés sur ces centres.



Transitions σ^+ et σ^- entre bandes de valence et bande de conduction au point Γ

Fig 35

c) Spectres d'excitation du sulfure de cadmium

Pour effectuer des expériences de pompage optique il est nécessaire d'exciter directement en lumière polarisée circulaire les niveaux d'exciton. Il faut utiliser des longueurs d'onde d'excitation variables et toujours situées très près des longueurs d'onde de la lumière de fluorescence. Cela pose immédiatement deux problèmes, le premier, d'ordre expérimental, est de se débarasser en recueillant la fluorescence de la fuite, due à la lumière diffusée, provenant de l'excitation ; le second problème réside dans la connaissance du rendement radiatif, sur une raie de luminescence, en fonction de l'énergie d'excitation. Pratiquement on éclaire l'échantillon en lumière σ_+ d'énergie variable et on analyse une raie de fluorescence en lumière σ_+ et σ_- . Cela revient à effectuer sur chaque raie d'émission un spectre d'excitation en lumière polarisée circulaire. L'étude effectuée par Planeldes spectres d'excitation de CdS (23) montre qu'il faut distinguer trois cas : les échantillons purs, les échantillons pollués en surface et les échantillons impurs. La nécessité d'opérer en propagation parallèle à l'axe c nous a conduit à utiliser des échantillons ayant une face de CdS, épitaxiée sur CdS, perpendiculaire à l'axe c. Ces échantillons présentent un spectre de fluorescence caractérisé par la prépondérance des raies d'excitons piégés et des raies donneur accepteur, ce qui indique qu'ils sont impurs. Le spectre d'excitation de l'exciton libre de la figure 24 est d'ailleurs caractéristique d'un échantillon impur. Dans ce type d'échantillon le temps de vie des excitons est très court et les processus non radiatifs sont très efficaces.

Soit ω_0 l'énergie de la raie de fluorescence et ω_e l'énergie d'excitation. Quand ω_e est inférieur à l'énergie du seuil du continuum de l'exciton A, l'absorption est uniquement due à des niveaux discrets (I_{1A}, An=1,2... ; Bn=1) ce qui correspond aux raies de transit. Pour des énergies d'excitation dans le continuum une fraction notable estimée à 10 % par Planel, de l'excitation conduit à la création directe d'excitons dans la bande avec émission d'un phonon optique. Les excitons ainsi créés ont une énergie $\omega_e - \omega_q$. Ils peuvent perdre leur énergie par émission de phonons optiques ou de

phonons acoustiques. Les processus phonons optiques sont beaucoup plus efficaces que les processus phonons acoustiques et les états qui contribuent efficacement à la luminescence sont tels que :

$$\omega_e - \omega_q = \omega_0 + n\omega_q$$

C'est pourquoi il apparaît dans le spectre d'excitation de l'exciton libre une famille de raies situées à des énergies telles que :

$$\omega_e = \omega_A + m\omega_q$$

Dans le cas où le niveau ω_0 est un niveau d'exciton piégé, on a une plus grande probabilité de piégeage pour les excitons de k nul. Il apparaît donc dans le spectre d'excitation des excitons piégés deux familles de raies telles que :

$$\omega_e = \omega_A + m\omega_q$$
$$\omega_e = \omega_0 + n\omega_q$$

d) Taux d'orientation détecté en fluorescence en fonction du niveau primaire excité

Les différents niveaux dont nous observons la luminescence en lumière se propageant parallèlement à l'axe c sont deux fois dégénérés. Soit ψ_μ^{+1} et ψ_μ^{-1} les états qui sous-tendent ce niveau, n_μ^+ et n_μ^- les populations de ces états. Nous conversons ici les notations définies dans le paragraphe (V,1,b) : les états ψ_μ^{+1} et ψ_μ^{-1} sont créés par absorption respectivement de lumière σ_+ et σ_-. Le taux d'orientation du niveau μ est :

$$P_\mu = \frac{n_\mu^+ - n_\mu^-}{n_\mu^+ + n_\mu^-} \qquad (V,1,9)$$

Soit $n_\nu^+(\mu)$ et $n_\nu^-(\mu)$ les populations des deux états ν en présence de l'excitation résonante pour le niveau μ. Le taux de polarisation

circulaire de la lumière de recombinaison du niveau ν est :

$$\rho_\nu(\mu) = \frac{L^\nu_{F+} - L^\nu_{F-}}{L^\nu_{F+} + L^\nu_{F-}} = \frac{n^+_\nu(\mu) - n^-_\nu(\mu)}{n^+_\nu(\mu) + n^-_\nu(\mu)} \qquad (V,1,10)$$

où L^ν_{F+} est l'intensité émise en polarisation σ^+ et L^ν_{F-} l'intensité en polarisation σ_-.

Le taux de polarisation dépend de l'équilibre résultant des équations cinétiques qui régissent l'évolution des populations des niveaux μ et ν en interaction. Dans ces équations interviennent les temps de vie des niveaux et les divers temps de vie du "spin". Il faut résoudre ces équations pour chaque couple μ,ν considéré.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans le sepctre de luminescence de nos échantillons il apparaît les raies suivantes :

Raie A_T Exciton libre A de symétrie Γ_5

Raie I_2 Exciton A piégé sur un donneur neutre

Raie I_1 Exciton A piégé sur un accepteur neutre

Raie $A_{n=2}$-LO Exciton libre $A_{n=2}$ se recombinant avec émission d'un phonon optique longitudinal.

Nous allons analyser successivement les résultats obtenus sur chacune de ces raies.

a) Exciton libre raie A_T et $A_{n=2}$-LO

Le spectre d'excitation (Fig. 24) montre que le rendement de luminescence sur l'exciton libre A_T n'est notable que pour les énergies d'excitation suivantes :

$$\omega_e = \omega_T + n\omega_q$$

$$\omega_e = \omega_{An=2}$$

Le spectre d'excitation en lumière circulaire est donné sur la figure 36. L'étude de la raie A_T pour diverses valeurs de l'énergie d'excitation est rendue difficile pour trois raisons :

- faiblesse du signal de recombinaison sur l'exciton libre
- présence de raies d'impuretés proches dans le spectre d'émission (I_2, I_{1B})
- variation de la forme de la raie en fonction de l'énergie d'excitation.

Les difficultés annoncées ci-dessus rendent la mesure du taux de polarisation peu précise. On ne peut mesurer directement le taux de polarisation sur le spectre d'excitation car il est difficile d'apprécier la fuite-dans la configuration σ_+ à l'excitation, σ_+ en réception- due à la lumière excitatrice diffusée. Il faut pour chaque

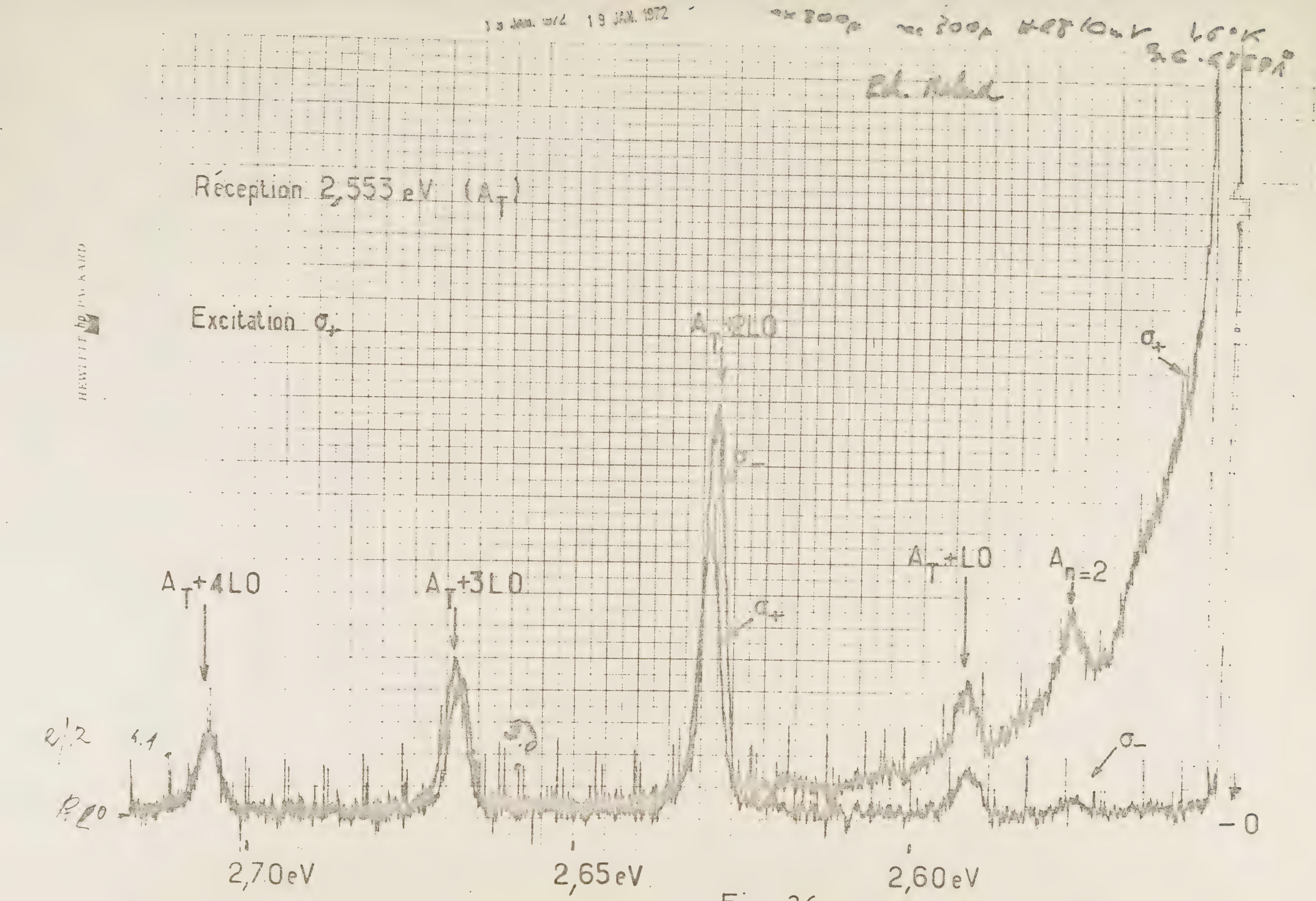

Réception 2,553 eV (A_T)
Excitation σ_+
A_T+2LO
σ_+
σ_-
A_T+4LO
A_T+3LO
σ_+
A_T+LO
$A_{n=2}$
σ_-
2,70eV
2,65eV
2,60eV
0

Fig. 26

valeur de l'énergie d'excitation enregistrer un spectre de fluorescence en polarisation σ_+ et en polarisation σ_-. Grâce à cette technique il est plus commode d'apprécier l'importance de la fuite. Le taux de polarisation pour diverses valeurs de l'énergie d'excitation est donné dans le tableau (V,2,1).

Raie du spectre d'excitation	Taux de polarisation sur $A_{n=1}$
$A_{n=2}$	+ 0,70
$A_{n=1}+LO$	+ 0,28
$A_{n=1}+2LO$	- 0,18

(V,2,1)

Planel a montré que les niveaux primaires excités dans ce cas sont des excitons A, n_k^+ et n_k^- sont les populations à l'équilibre des états $\Psi_A^{+1}(k)$ et $\Psi_A^{-1}(k)$, n_0^+ et n_0^- les populations des états $\Psi_A^{1}(0)$ et $\Psi_A^{-1}(0)$. Les équations qui régissent l'équilibre entre les états primaires et les états qui fluorescent sont :

$$\frac{d(n_k^+ + n_k^-)}{dt} = J_- - \frac{n_k^+ + n_k^-}{\tau_k}$$

$$\frac{d(n_k^+ - n_k^-)}{dt} = G(k).J_- - \frac{n_k^+ - n_k^-}{\tau_k} - \frac{n_k^+ - n_k^-}{T_{1k}}$$

$$\frac{d(n_0^+ + n_0^-)}{dt} = \frac{n_k^+ + n_k^-}{\tau_f} - \frac{n_0^+ + n_0^-}{\tau_0} \qquad (V,2,2)$$

$$\frac{d(n_0^+ - n_0^-)}{dt} = \Theta(k)\frac{n_k^+ - n_k^-}{\tau_f} - \frac{n_0^+ - n_0^-}{\tau_0} - \frac{n_0^+ - n_0^-}{T_{10}}$$

où $G(k)$ est le taux d'orientation de l'état primaire pour une excitation σ_+ ; τ_k, T_{1k}, τ_0, T_{10}, les temps de vie et les temps de désorientations respectivement pour les niveaux k et 0. $\Theta(k)$ est le coefficient de transfert de l'orientation de l'état k vers l'état 0. τ_f est le temps caractéristique de transfert.

Les solutions d'équilibre des équations ci-dessus sont :

$$P(k) = \frac{n_k^+ - n_k^-}{n_k^+ + n_k^-} = G(k) \quad \frac{T_{1k}}{T_{1k} + \tau_k}$$

$$\rho = \frac{n_0^+ - n_0^-}{n_0^+ + n_0^-} = \Theta(k)\, G(k) \frac{T_{1k}\, T_{10}}{(T_{1k}+\tau_k)(T_{10}+\tau_0)} \qquad (V,2,3)$$

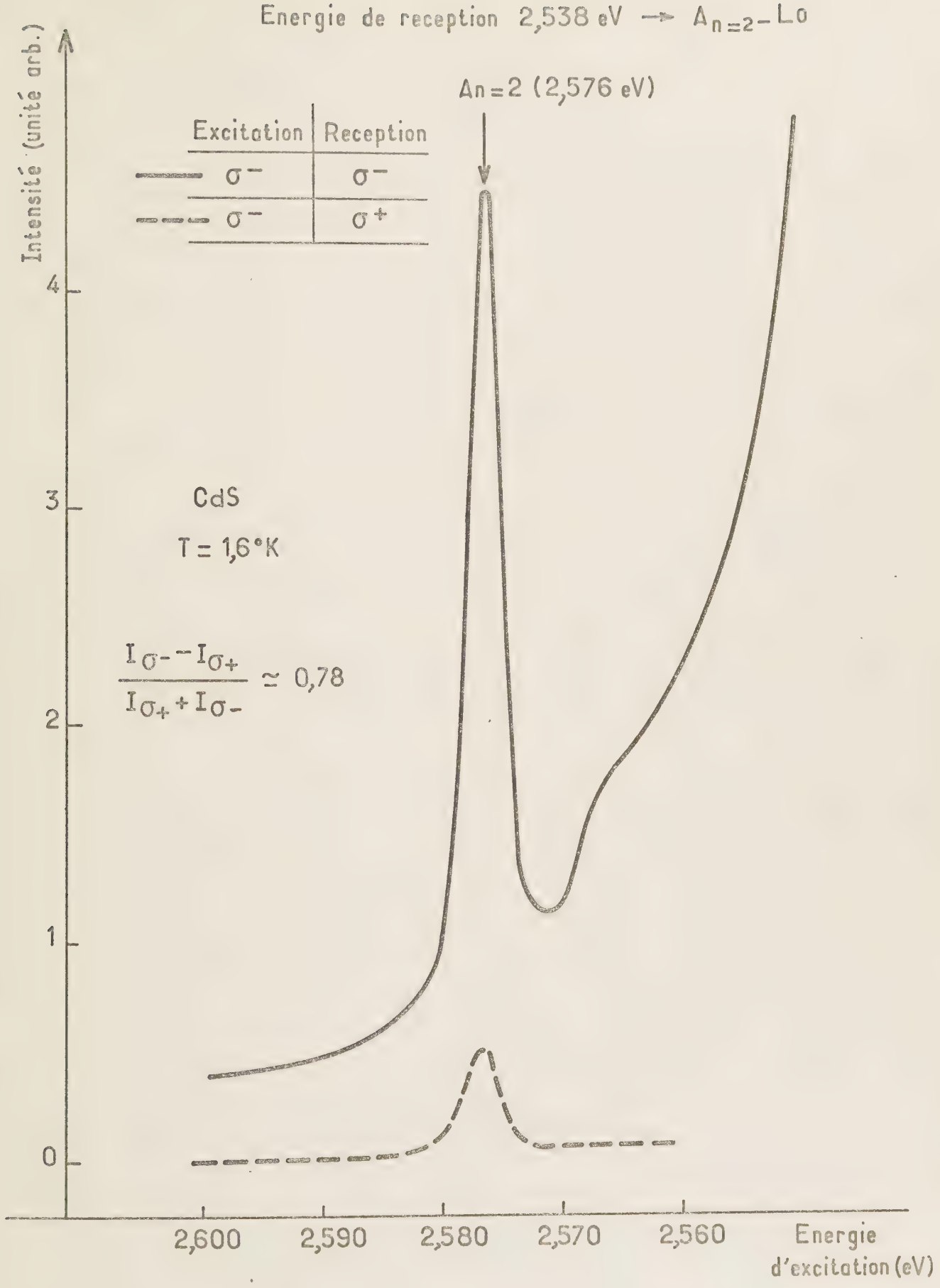
Remarque : Si on désoriente le moment total d'un seul des deux porteurs qui forment l'exciton, on change de niveau : cela correspond à une transition $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_6$. Les états Γ_6 n'étant pas couplés optiquement de tels processus ne dépolarisent pas. Les processus qui dépolarisent sont ceux qui basculent en même temps le moment de l'électron et celui du trou. Ces processus sont responsables des temps de vie T_{1k} et T_{10} que nous avons introduits.

Quand on excite sur le niveau $A_{n=2}$ les excitons $A_{n=2}$ sont de vecteur d'onde nul. Les états de ce niveau s'obtiennent à partir des fonctions d'onde du tableau (V,1,7) : il en résulte $G(k) = 1$

Le taux de polarisation est alors donné par :

$$\rho = \Theta(A_{n=2} \rightarrow A_{n=1}) \cdot \frac{T_{1A_{n=2}}}{T_{1A_{n=2}} + \tau_{A_{n=2}}} \times \frac{T_{10}}{T_{10} + \tau_0} \qquad (V,2,4)$$

On peut mesurer par ailleurs directement le facteur $\frac{T_{1A_{n=2}}}{T_{1A_{n=2}} + \tau_{A_{n=2}}}$ Nous avons montré dans le Chapitre IV l'existence de la raie $A_{n=2}$-LO quand on excite sur la raie $A_{n=2}$. On peut dans ce cas effectuer une mesure du taux de polarisation en lumière circulaire (fig.37) et une analyse simple montre qu'il est donné directement par :



Spectre d'excitation de la raie $A_{n=2}$-Lo

Fig-37

$$\rho(A_{n=2}-LO) = \frac{T_{1A_{n=2}}}{T_{1A_{n=2}} \pm \tau_{A_{n=2}}} = 0,78$$

En reportant cette valeur dans l'expression (V,2,4) et en supposant que le transfert ne désoriente pas, on obtient :

$$\frac{T_{10}}{T_{10} + \tau_0} = 0,9 \qquad (V,2,5)$$

La valeur (V,2,5) impose $T_{10} \geqslant 10\,\tau_0$ et confirme l'hypothèse selon laquelle le transfert $A_{n=2} \longrightarrow A_{n=1}$ ne désoriente pas ou très peu.

Seules les interactions avec phonons acoustiques peuvent permettre le transfert de l'exciton $A_{n=2}$ vers la bande d'exciton $A_{n=1}$ ayant un vecteur d'onde grand. Planel a montré (23) que ces excitons $A_{n=1}$ sont perdus pour la fluorescence du niveau $A_{n=1}$. D'autre part ce mécanisme serait désorientant. Par contre une transition phonon acoustique du second ordre peut permettre le passage direct $A_{n=2}(K=0)$ vers $A_{n=1}(K=0)$ et de plus dans ce processus l'orientation est conservée.

Quand on excite sur les autres raies du spectre d'excitation $\omega_A + LO$, $\omega_A + 2LO$ situées à plus haute énergie, les facteurs $\Theta(k)$ et $G(k)$ deviennent beaucoup plus difficiles à atteindre et même ils perdent leur sens. Il faut considérer tous les processus qui conduisent du photon excitateur à l'exciton $A_{n=1}$ en analysant à chaque étape les mécanismes de désorientation. Nous ne sommes pas en mesure de donner une interprétation des taux de polarisation observés pour ces raies. Notons cependant que le taux de pompage négatif obtenu sur $\omega_A + 2LO$ est certainement lié à la contribution de l'exciton C qui absorbe fortement à cette énergie. D'ailleurs le point sur le spectre de la figure 36 où les deux spectres $\{\sigma_+, \sigma_+\}$; $\{\sigma_+, \sigma_-\}$ se croisent est situé exactement à l'énergie de l'exciton C.

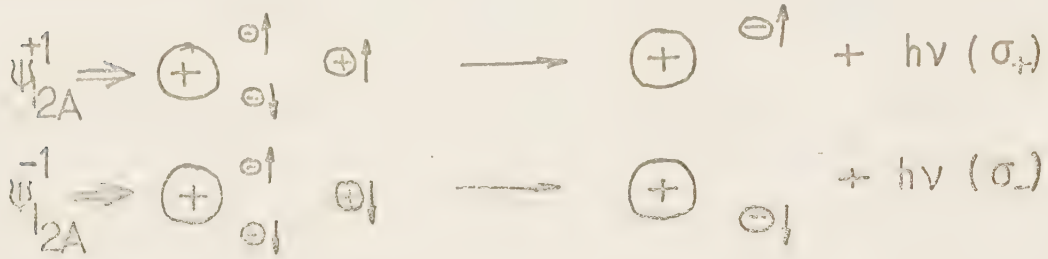
b) Excitons piégés sur un donneur neutre. Raie I_{2A}

La raie I_{2A} est due à la recombinaison du centre résultant du

piégeage d'un exciton libre A sur un donneur neutre :

Complexe I_{2A}

Le complexe I_{2A} comporte deux électrons de la bande de conduction. Hopfield a montré que la fonction d'onde de ce complexe dans l'état fondamental est antisymétrique par rapport aux variables des deux électrons (10). Le niveau reste deux fois dégénéré si on tient compte du moment du trou. En introduisant le spin des particules on peut représenter les deux états possibles du complexe par le schéma :



Les règles de sélection en polarisation sont aisément déduites des résultats de la figure 35. Le taux de polarisation de la raie I_{2A} est caractéristique de l'orientation du trou présent dans le complexe.

Le spectre d'excitation de cette raie présente la double série de résonances définies précédemment (V,1,c) . Nous avons effectué une mesure du taux de polarisation en excitant sur $A_{n=2}$. En supposant que le transfert $A_{n=2}$ vers I_{2A} est réalisé par des mécanismes analogues au transfert $A_{n=2} \longrightarrow A_{n=1}$ on peut exprimer le taux de polarisation par une formule identique à (V,2,3) :

$$\rho = \frac{T_{1A_{n=2}}}{T_{1A_{n=2}} + \tau_{A_{n=2}}} \times \frac{T_{1I_{2A}}}{T_{1I_{2A}} + \tau_{I_{2A}}}$$

soit compte tenu de (V,2,4) :

$$\rho = 0{,}78 \quad \frac{T_{1I_{2A}}}{T_{1I_{2A}} + \tau_{I_{2A}}}$$

ρ mesuré = 0,40

$$\frac{T_{1I_{2A}}}{T_{1I_{2A}} + \tau_{I_{2A}}} = 0,5 \qquad (V,2,6)$$

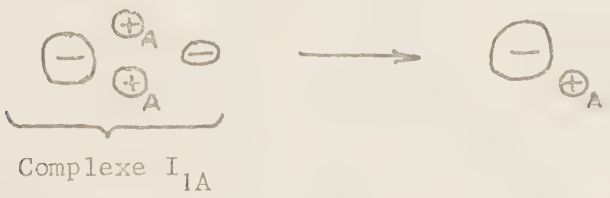
Henry a mesuré (28) la durée de vie correspondant à ce complexe : $\tau_{I_{2A}} = 0,5$nsec. Cette valeur est une propriété intrinsèque du piège et ne dépend pas des échantillons, nous pouvons donc calculer $T_{1I_{2A}}$ à partir de (V,2,5), soit :

$$T_{1I_{2A}} = \tau_{I_{2A}} = 0,5 \text{ nsec}$$

Dans ce cas $\tau_{I_{2A}}$ est le temps de désorientation du moment total porté par le trou de la bande de valence A piégé sur le complexe.

c) Exciton piégé sur un accepteur neutre. Raie I_{1A}

Le niveau de plus basse énergie de l'accepteur neutre est obtenu en liant un trou de la bande de valence A sur un accepteur ionisé. La raie I_{1A} provient de la recombinaison du complexe formé d'un exciton A piégé sur un accepteur neutre, selon le schéma suivant :



Complexe I_{1A} (V,2,7)

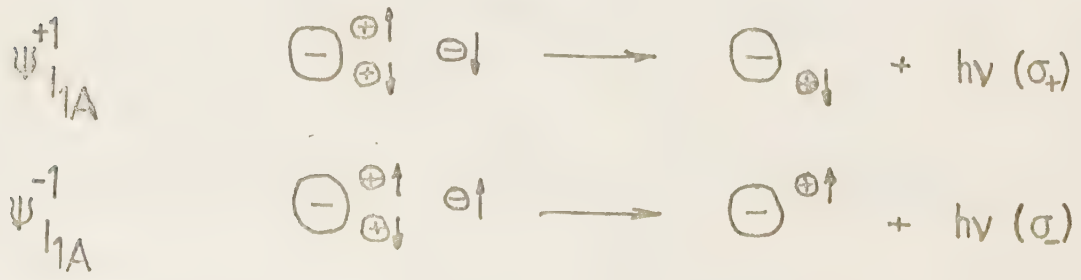
L'énergie de liaison de ce complexe est ΔE = 18meV. Ce niveau est assez éloigné des autres niveaux qui rayonnent, cela facilite beaucoup son étude (peu de lumière parasite due à l'excitation). Sur la figure 38 est donné un spectre de fluorescence de cette raie : on remarque sur le flanc basse énergie de la raie un satellite que l'on interprète comme la recombinaison du même centre avec émission d'un phonon acoustique. Le spectre d'excitation de I_{1A}, pour une lumière excitatrice σ_{+}, présente des résonances multiples (raies avec

phonon et raies de transit) dont l'origine est donnée sur la figure39. Chaque raie du spectre d'excitation est caractérisée par un taux de polarisation sur I_{1A} différent en grandeur et en signe. Les valeurs du taux de polarisation, mesurée par la technique à deux spectres décrite précédemment, pour chaque résonance du spectre d'excitation ont été reportées dans le tableau ci-dessous :

Raie du spectre d'excitation	Taux de polarisation sur I_{1A}
I_{1B}	- 0,26
$A_{n=1}$	+ 0,50
I_{2B}	+ 0,04
$B_{n=1}$	- 0,50
$A_{n=2}$	+ 0,26
I_1+2LO	+ 0,13
$A_{n=1}$+2LO	- 0,18

(V,2,8)

Les fonctions d'onde du complexe I_{1A} dans l'état fondamental sont antisymétriques par rapport aux variables des trous (10). Les deux états de base peuvent se représenter par le schéma :



Excitation 2,554 eV correspondant à l'exciton An=1 (Fs)

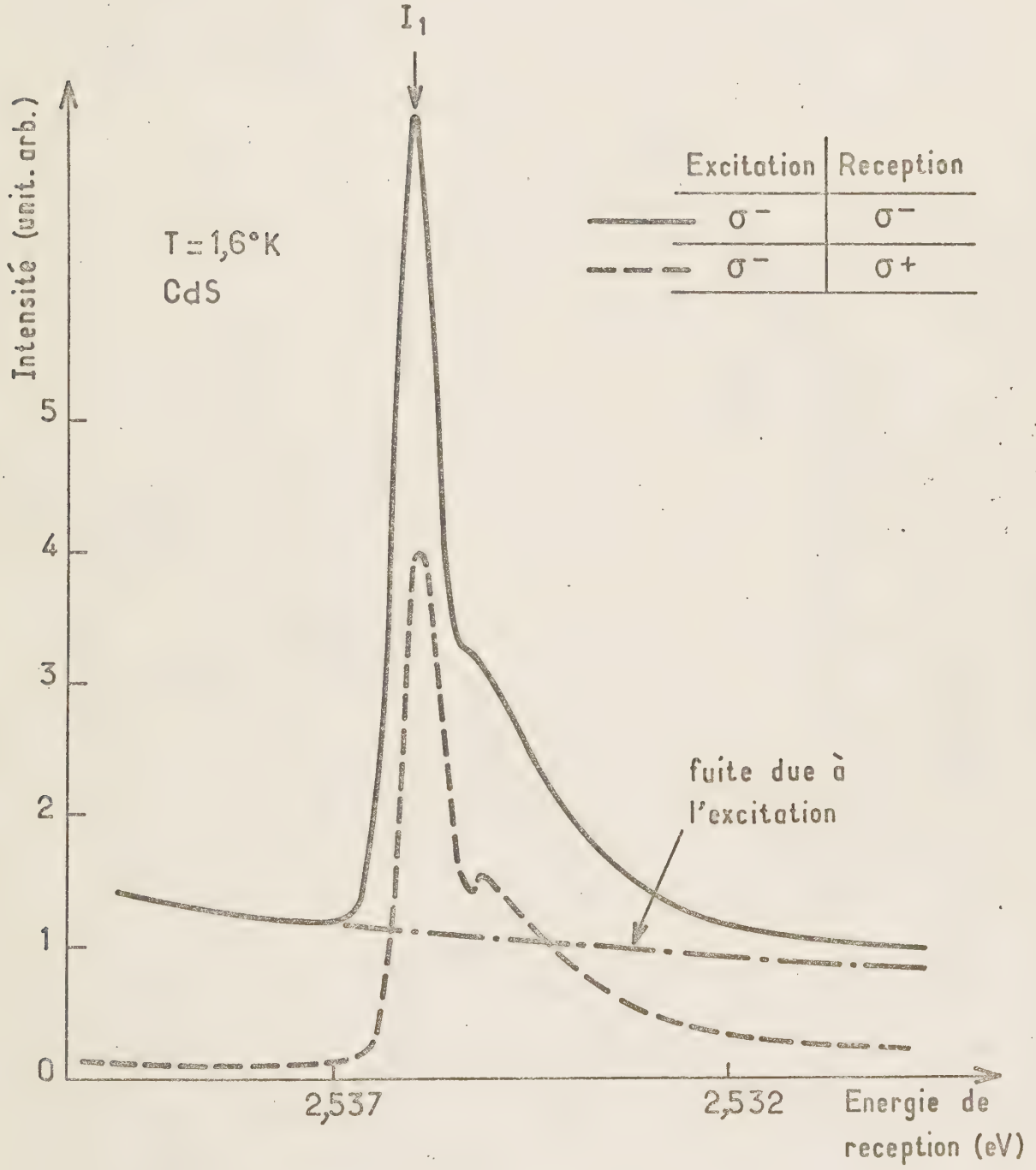
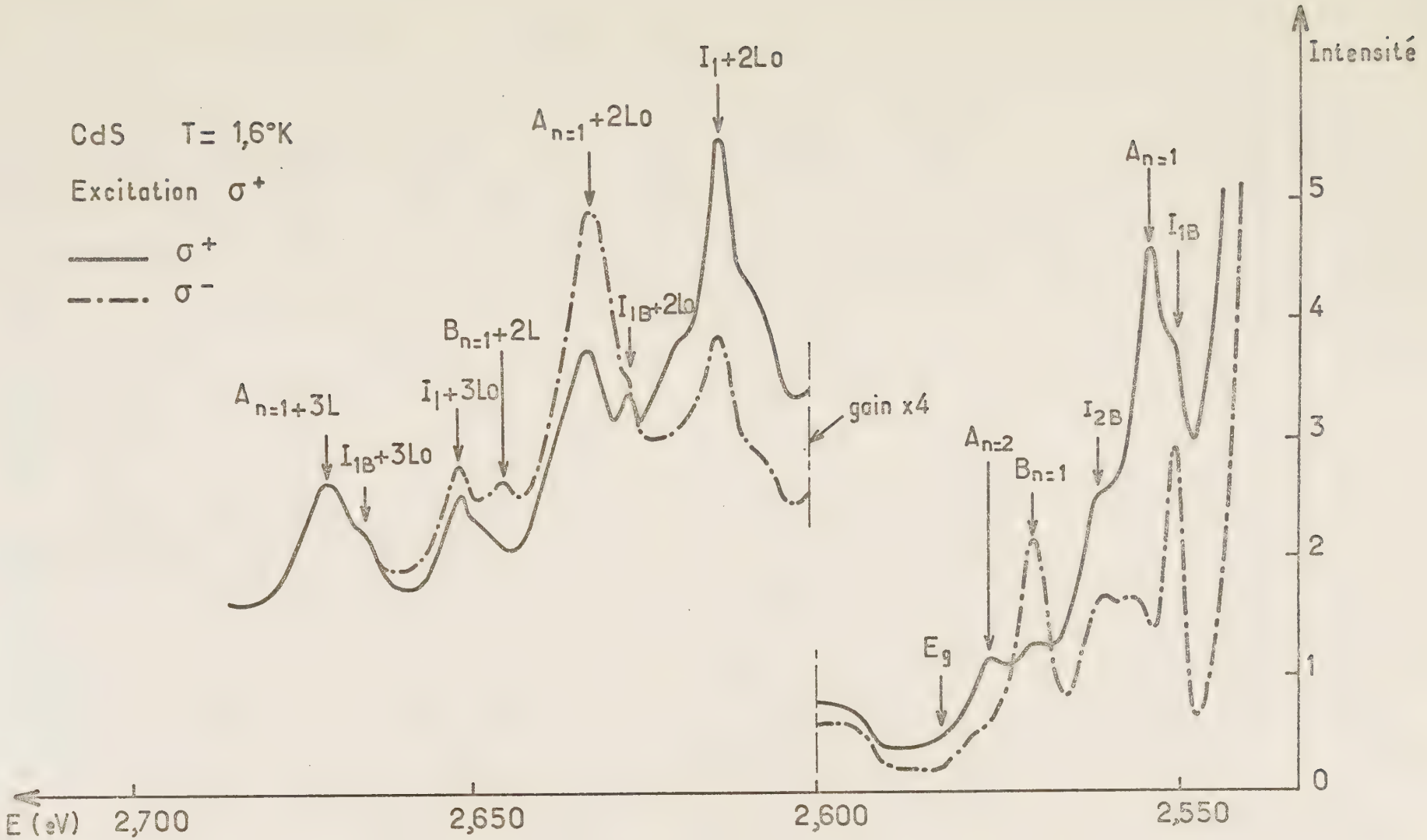


Fig - 38



Spectre d'excitation de I_{1A}

Fig- 39

Les règles de sélection en polarisation sont déduites de la figure 35. On remarque que le taux de polarisation de la raie I_{1A} est caractéristique de l'orientation de l'électron présent dans le complexe. Nous allons restreindre ici notre discussion au cas des niveaux primaires de transit (I_{1B}, $A_{n=2}$, I_{2B}, $B_{n=1}$, $A_{n=2}$), comme nous l'avons fait dans les cas précédents. Tous les niveaux de transit ne contiennent qu'un seul électron. Une exception existe néanmoins pour le niveau I_{2B} : nous allons traiter ce cas à part.

Niveau I_{2B}

Le niveau I_{2B} est constitué d'un exciton B piégé sur un donneur neutre. L'énergie de ce niveau le place dans la bande d'excitons $A_{n=1}$. Ce centre peut s'autoioniser en excitons $A_{n=1}$ qui se piègent ensuite sur les accepteurs neutres. Ce mécanisme est responsable de la largeur assez grande de la raie I_{2B} dans le spectre d'excitation. L'autoionisation, d'un centre I_{2B} orienté, crée avec des probabilités égales des excitons $A_{n=1}$ dans les états ψ_A^{+1} et ψ_A^{-1} ; ce mécanisme détruit donc complètement l'orientation et le taux de polarisation résultant sur I_{1A} doit être nul ce qui est compatible avec la très faible valeur expérimentale mesurée.

Niveaux I_{1B}, $A_{n=1}$, $B_{n=1}$, $A_{n=2}$

Par absorption de lumière σ_+ résonante avec le niveau de transit μ nous créons dans ce niveau une orientation donnée par (V,1,9).
Les équations qui régissent l'évolution des populations entre les niveaux μ et I_{1A}, pour une excitation σ_+ d'intensité J s'écrivent :

$$\frac{d(n_\mu^+ + n_\mu^-)}{dt} = J - \frac{n_\mu^+ + n_\mu^-}{\tau_\mu}$$

$$\frac{d(n_\mu^+ - n_\mu^-)}{dt} = J - \frac{n_\mu^+ - n_\mu^-}{\tau_\mu} - \frac{n_\mu^+ - n_\mu^-}{T_{1\mu}}$$

$$\frac{d(n^+ + n^-)}{dt} = \frac{n_\mu^+ + n_\mu^-}{\tau_f} - \frac{n^+ + n^-}{\tau}$$

$$\frac{d(n^+ - n^-)}{dt} = \theta(\mu)\,\frac{n_\mu^+ - n_\mu^-}{\tau_f} - \frac{n^+ - n^-}{\tau} - \frac{n^+ - n^-}{T_1}$$

où $n^+_\mu, n^-_\mu, n^+, n^-$, sont les populations des états respectivement des niveaux μ et I_{1A}; $\tau_\mu, T_{1\mu}, \tau$ et T_1 leurs temps de vie et de désorientation. τ_f est le temps caractéristique de transfert, $\theta(\mu)$ mesure le taux de transfert de l'orientation, son signe ne dépend que des symétries respectives des niveaux μ et I_{1A}.

Les populations d'équilibre sont données par :

$$\frac{n^+_\mu - n^-_\mu}{n^+_\mu + n^-_\mu} = \frac{T_{1\mu}}{T_{1\mu} + \tau_\mu}$$

$$\rho = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-} = \theta(\mu) \frac{T_{1\mu}}{T_{1\mu} + \tau_\mu} \frac{T_1}{T_1 + \tau} \qquad (V,2,9)$$

Le signe du taux de polarisation est déterminé par le signe du facteur $\theta(\mu)$. L'application d'un champ magnétique transverse permet la mesure de T_1, comme nous le verrons plus loin. On a mesuré

$$T_1 = 1\,\text{nsec}$$

Henry et Nassau (28) ont mesuré la durée de vie τ du niveau I_{1A} soit $\tau = 1\,\text{nsec}$. Des valeurs déterminées dans le chapitre (V,2,a) et des valeurs expérimentales du tableau (V,2,8) nous tirons les relations suivantes :

$$\theta(A_{n=1} \rightarrow I_{1A}) = 1$$

$$\theta(B_{n=1} \rightarrow I_{1A}) \times \frac{T_{1B}}{T_{1B} + \tau_B} = -1$$

$$\theta(A_{n=2} \rightarrow I_{1A}) = 0{,}66$$

La seconde relation impose :

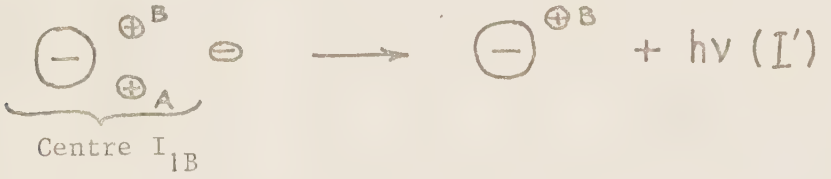
$$\frac{T_{1B}}{T_{1B} + \tau_B} = 1 \Rightarrow T_{1B} \gg \tau_B$$

De la symétrie des fonctions d'onde (V,1,7) on peut déduire le signe de $\Theta(\mu)$. Le tableau (V,2,10) présente une synthèse des résultats obtenus.

Du point de vue symétrie, le niveau I_{1B} a été traité comme le niveau I_{1A} : c'est là une approximation très grossière étant donné que le complexe I_{1B} comporte deux trous de deux bandes différentes : un trou de la bande de valence A et un trou de la bande B. Cependant aucun résultat expérimental ne permet actuellement de préciser la symétrie de ce centre.

Le signe du taux de polarisation mesuré est en excellent accord avec la symétrie des bandes. Il faut remarquer que les mesures effectuées sur la plupart des raies sont assez peu précises compte tenu de la résolution en énergie avec laquelle les spectres sont obtenus : chaque raie est contaminée par les raies voisines dans le spectre d'excitation. Cet effet est particulièrement gênant quand les raies voisines ont un taux de polarisation de signe opposé à celui de la raie considérée ; par exemple dans les couples I_{1B}, $A_{n=1}$ et $B_{n=1}$, $A_{n=2}$.

Remarque : En excitant sur la raie de résonance I_{1B} du spectre d'excitation de I_1 nous avons pu mettre en évidence une nouvelle raie dans le spectre de fluorescence. I' (fig.40). Cette raie apparaît à une énergie inférieure à celle de la raie I_{1A} et peut être interprétée par le processus de recombinaison suivant :

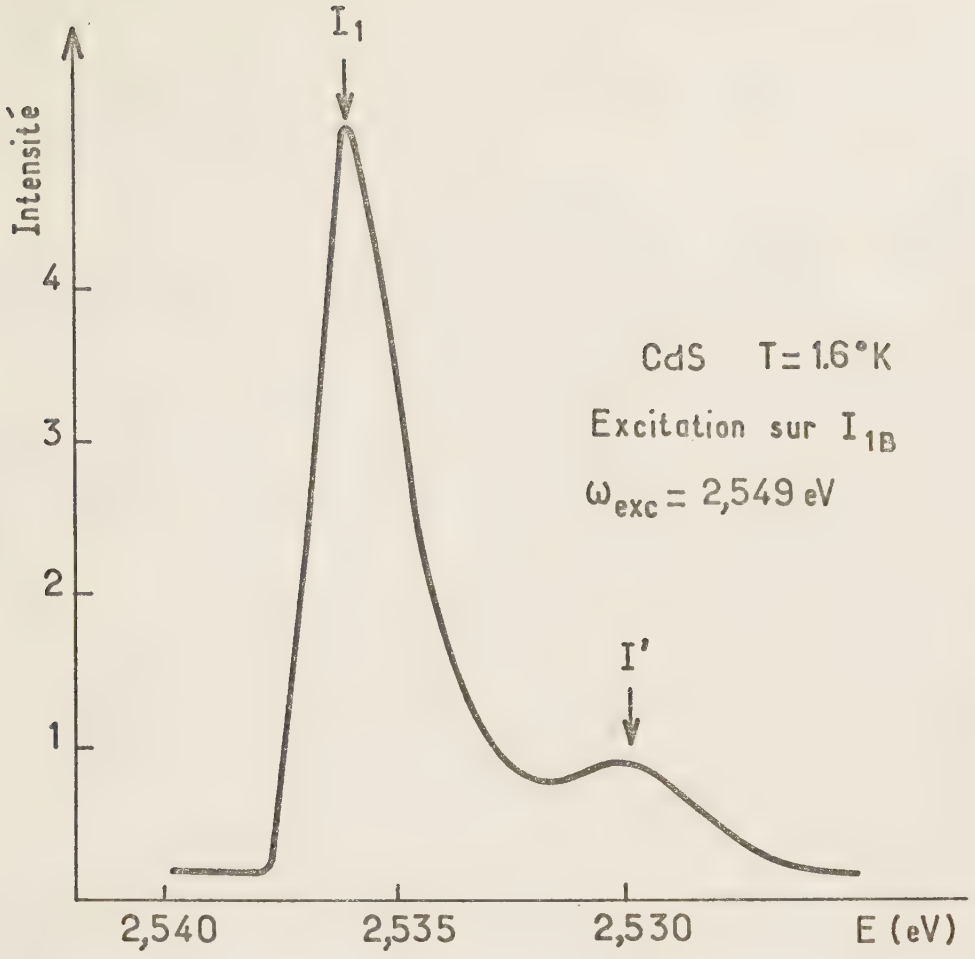


De la position en énergie de cette raie, on peut déduire les valeurs des paramètres δ et Δ définis dans la figure 7 :

$$\delta = 12,5 \text{ meV}$$

$$\Delta = 18,5 \text{ meV}$$

Centre I_{1A} τ = 1nsec T_1 1nsec Excitation σ_+				
Niveau primaire μ	Spin de l'électron dans le niveau primaire	$\rho(\mu)$ mesuré	Signe de $\theta(\mu)$ théorique	$T_{1\mu}$, T_μ, $\theta(\mu)$, expérimentaux
I_{1B}	$\|\uparrow\rangle$	-0,28	−	$\theta < 0$
$A_{n=1}$	$\|\downarrow\rangle$	+0,50	+	$T_1 \gg \tau$ $\theta = 1$
I_{2B}		+0,04		$\theta \simeq 0$
$B_{n=1}$	$\|\uparrow\rangle$	-0,50	−	$T_1 \gg \tau$ $\theta = -1$
$A_{n=2}$	$\|\downarrow\rangle$	+0,26	+	$T_1 \sim 3,5\tau$ $\theta = 0,7$


I1
Intensité
4
3
2
1
CdS T= 1.6°K
Excitation sur I1B
ωexc = 2,549 eV
I'
2,540
2,535
2,530
E (eV)

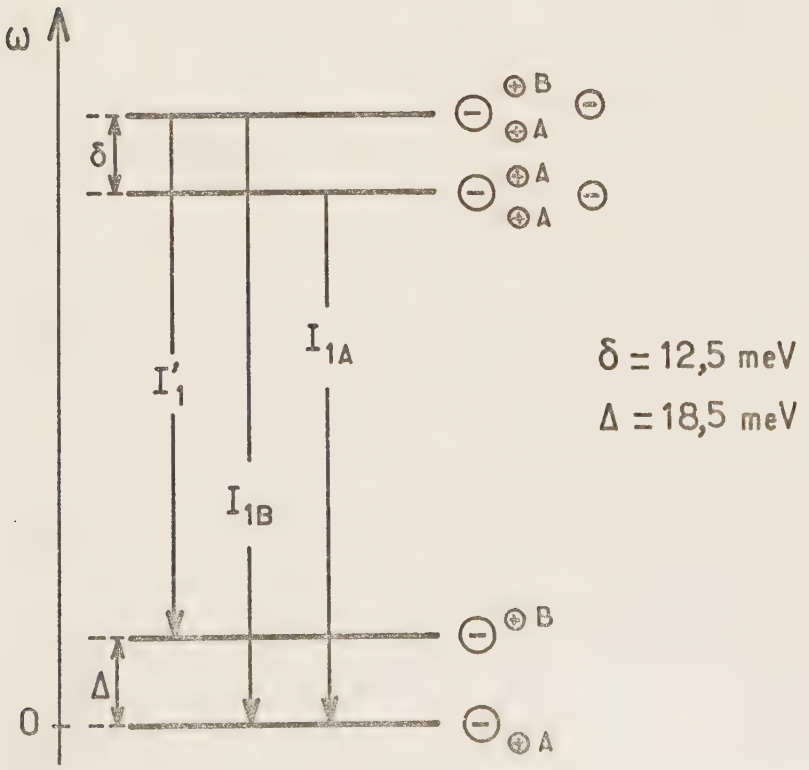

ω
δ
B
A
A
A
I'1
I1A
I1B
δ = 12,5 meV
Δ = 18,5 meV
Δ
0
B
A

Fig - 40

Le paramètre Δ permet la détermination de l'énergie d'un accepteur habillé d'un trou B.

3. EFFET D'UN CHAMP MAGNETIQUE TRANSVERSE : EFFET HANLE

Un spin placé dans un champ magnétique prècesse autour de la direction du champ magnétique. La composante de la valeur moyenne de l'orientation le long de l'axe z en fonction de l'intensité d'un champ magnétique transverse est donnée par (37) :

$$\frac{P(H_t)}{P(0)} = \frac{1}{1+(g_t \mu_B H_t \frac{T}{\hbar})^2} \qquad (V,3,1)$$

où g_t est le facteur de Landé transversal du niveau considéré ; H_t l'amplitude du champ magnétique transverse et μ_B le magnéton de Bohr.

Cas de la raie I_{1A}

Hopfield a montré (10) que le facteur de Landé g du complexe I_{1A} est isotrope. ($g_t = -1,76$). Dans ces conditions l'application d'un champ magnétique transverse doit conduire à une dépolarisation de la fluorescence due à ce complexe. Nous observons expérimentalement cet effet (figure 41). La variation du taux de polarisation expérimental en fonction du champ magnétique appliqué suit très bien une loi Lorentzienne. On mesure une largeur à mi-hauteur de 125 Gauss. Le temps T qui intervient dans l'expression (V,3,1) est le temps total de disparition de la polarisation quand on arrête l'excitation, soit :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{\tau}$$

Pour le complexe I_{1A} on trouve

$$\tau \simeq \frac{\hbar}{g_t \mu_B H_t} = 5{,}2\ 10^{-10}\ \text{sec}$$

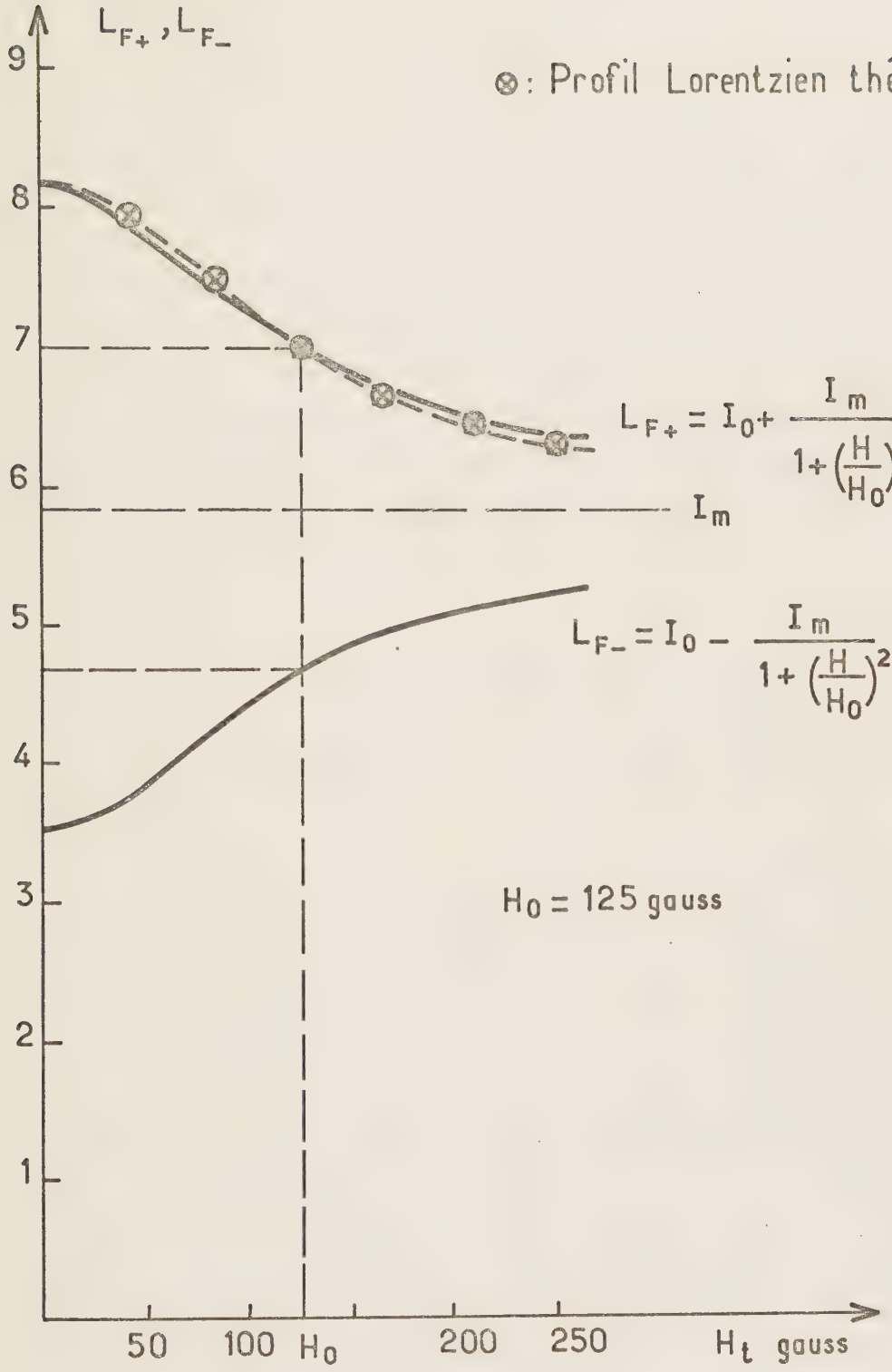
Connaissant τ (28) cette valeur permet de déterminer T_1.

Cas de la raie I_2 et de l'exciton libre

Sous l'influence d'un champ magnétique le complexe I_2 se comporte comme un trou de la bande de valence A. La forme des fonctions d'onde de la bande de valence permet de calculer le facteur g_t du trou (10) (38). Pour un champ magnétique transverse ($\perp$ axe c) on trouve :

$$g_t^h = 0$$

Le champ magnétique est donc dans ce cas sans action ce qui est vérifié expérimentalement jusqu'à 200 gauss. Le résultat est analogue pour l'exciton libre et en parfait accord avec les observations antérieures de Gross et coll. (39).



Effet Hanle sur la raie I_1

Fig. 41

CONCLUSION

Au cours de notre étude nous avons mis en évidence la fluorescence du mode mixte de l'exciton libre dans le Sulfure de Cadmium. L'étude de ce mode dont on peut faire varier le coefficient de couplage avec le champ de rayonnement nous a conduit, dans le cadre de la théorie des polaritons à l'édification d'un modèle pour le calcul de la forme de raie de recombinaison de l'exciton libre. Notre modèle donne des résultats très satisfaisants aux couplages intermédiaires. Ce modèle qui ne comporte pas de paramètre ajustable, fournit un profil de raie dont la largeur dépend du coefficient de couplage.

Par ailleurs nous avons montré l'existence de raies de recombinaison avec émission de phonons pour des niveaux interdits en transition directe. Le calcul des formes de raies est rendu complexe par le nombre important des états intermédiaires qui peuvent participer au mécanisme d'émission.

Les techniques d'orientation de spin par pompage optique que nous avons appliquées pour la première fois au CdS montrent que l'on peut réaliser l'orientation de niveaux excitoniques. Elles permettent d'accéder à la mesure des temps de relaxation de spin de certains niveaux sensibles à un champ magnétique transverse. L'analyse des taux d'orientation mesurés apporte des renseignements précieux sur les mécanismes de transfert et de piégeage des excitons dans le cristal. De nombreux points restent à préciser notamment les processus d'orientation des excitons intervenant quand on excite dans la région des bandes découplées par spin-orbite ($A_{n=1}$+2LO). Des études à plus haute résolution devraient permettre de préciser la symétrie de certains niveaux complexes comme les centres I_{1B} ou I_{2B}. En particulier il serait intéressant d'effectuer les mêmes expériences sur le Séléniure de Cadmium car les énergies mises en jeu dans ce corps tombent dans la gamme de fréquence des lasers à colorants. On disposerait alors de sources d'excitation puissantes et de longueur d'onde variable.

Enfin les résultats récents d'orientation en polarisation linéaire que nous avons obtenus en collaboration avec R. PLANEL montrent qu'une excitation polarisée linéairement peut créer dans le cristal une aimantation transversale dont le temps de relaxation peut être supérieur au temps de vie des états. Cette aimantation doit être sensible à un champ magnétique parallèle à l'axe c et on peut envisager de développer toute une série d'expériences analogues à celles qui furent effectuées sur les gaz.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus en utilisant les techniques d'orientation par pompage optique montrent qu'elles constituent une méthode d'investigation puissante des propriétés des semiconducteurs.

APPENDICE I

L'hamiltonien d'interaction exciton-phonon s'écrit (40)

$$H_{ph} = -i \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{kq} \langle \lambda k | \beta_\mu | \lambda' k' \rangle (b^+_{k+q} + b_{-k-q})(b_k + b^+_{-k})(c^+_{-q} - c_q) \qquad (A,I,1)$$

$|\lambda k\rangle$ représente l'état du cristal contenant un exciton de type λ et de vecteur d'onde k .

Cas des phonons optiques :

$$\langle \lambda k | \beta_{opt} | \lambda' k' \rangle = \left\{ \frac{2\pi\hbar\omega_q e^2}{N v_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - \frac{1}{\varepsilon_\infty} \right) \right\}^{1/2} \frac{1}{q} \left[q_e(q\lambda\lambda') - q_h(q\lambda\lambda') \right] \qquad (A,I,2)$$

ω_q énergie du phonon optique de vecteur d'onde

$\varepsilon_s, \varepsilon_\infty$ constantes diélectriques statiques et haute fréquence

avec

$$k - k' = q$$

Cas des phonons acoustiques :

$$\langle \lambda k | \beta_{ac} | \lambda' k' \rangle = \left\{ \frac{2\pi}{NMu} \right\}^{1/2} q^{1/2} \left\{ q_e(q\lambda\lambda') C_c - q_h(q\lambda\lambda) C_v \right\} \qquad (A,I,3)$$

M masse des ions

u vitesse du son

C_v C_c potentiels de déformation des bandes de valence et conduction

avec

$$\eta_e(q,\lambda,\chi) = \sum_{\Gamma} U^*_{\lambda}(\vec{\Gamma})\, U_{\chi}(\vec{\Gamma})\, \exp i p_e \vec{q}.\vec{\Gamma} \qquad (A,I,4)$$

$$\eta_h(q,\lambda,\chi) = \sum_{\Gamma} U^*_{\lambda}(\vec{\Gamma})\, U_{\chi}(\vec{\Gamma})\, \exp -i p_h \vec{q}.\vec{\Gamma} \qquad (A,I,5)$$

b^*_k et c^+_q sont les opératuers création respectivement des excitons et des phonons. Les autres variables sont définies dans le Chapitre I.

De la forme (A,I,1) on peut déduire l'hamiltonien d'interaction polariton-phonon en utilisant le changement de base (I,4,2).
La matrice de changement de base qui permet de passer des opérateurs polaritons aux opérateurs photons et excitons s'écrit (18) :

$$\begin{pmatrix} a_k \\ b_k \\ a^+_{-k} \\ b^+_{-k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C^*_{11} & C^*_{21} & -C^*_{31} & -C^*_{41} \\ C^*_{12} & C^*_{22} & -C^*_{32} & -C^*_{42} \\ -C^*_{13} & -C^*_{23} & C^*_{33} & C^*_{43} \\ -C^*_{14} & -C^*_{24} & C^*_{34} & C^*_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{k,1} \\ \alpha_{k,2} \\ \alpha^+_{-k,1} \\ \alpha^+_{-k,2} \end{pmatrix} \qquad (A,I,6)$$

1 ⟶ branche inférieure
2 ⟶ branche supérieure

Soit $|\alpha^{\lambda}_{k,1}>$ le vecteur représentant l'état du cristal dans lequel on a créé un polariton d'exciton λ de la branche inférieure et de vecteur d'onde k . Après un calcul long mais néanmoins très simple il vient :

$$<\alpha^{\lambda}_{k+q,1}|\, H_{ph}\, |\alpha^{\lambda}_{k,1}> = 2H^{\lambda}_q \left(C^*_{12}(k) - C^*_{14}(k)\right)\left(C_{12}(k+q) - C_{14}(k+q)\right) \qquad (A,I,7)$$

avec $$H^{\lambda}_q = <\lambda,k+q|\, \beta\, |\lambda,k>$$

La probabilité de peupler un état k à partir des états du réservoir est alors :

$$\overline{A(k)} = \left| C_{12}(k) - C_{14}(k) \right|^2 \int \left| 2H_q^{\lambda} \left[C_{12}^*(k+q) - C_{14}^*(k+q) \right] \right|^2 f_T(k+q)\, \overrightarrow{dq} \qquad \text{(A,I,8)}$$

Dans (A,I,8) $f_T(k+q)$ est la population de l'état $k+q$ en équilibre à la température T.

A l'équilibre $\overline{A}(k)$ est égal à la probabilité qu'un état k diffuse vers n'importe quel état du réservoir.

Cela suppose donc par définition du temps de collision $\tau_c(k)$:

$$\overline{A}(k) = \frac{1}{\tau_c(k)}$$

On peut écrire $\overline{A}(k)$ sous la forme :

$$\overline{A}(k) = \overline{A}\,\alpha(k)$$

avec

$$\overline{A} = \frac{1}{\tau_c}$$

$$\alpha(k) = \left| C_{12}(k) - C_{14}(k) \right|^2 \qquad \text{(A,I,9)}$$

τ_c est le temps de collision des polaritons genre exciton.

APPENDICE II

A partir de la relation de dispersion des polaritons, dans le cas le plus général correspondant à la formule (III,1,3), on peut calculer les densités d'états, les indices, les vitesses de groupe, la "composante exciton" des deux branches en fonction de l'énergie. Pour cela, on utilise la série des formules suivantes :

$$\frac{c^2 k^2}{E_{i,k}^2} = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi\beta \sin^2\theta_i}{1 - \frac{E_{i,k}^2}{\omega_k^2}} \qquad (A.II.1)$$

i = 1 branche inférieure

i = 2 branche supérieure

avec $$\omega_k^2 = \left(\omega_m + \frac{\hbar k^2}{2m^*}\right)^2 \qquad \omega_m^2 + \frac{\hbar\omega_m k^2}{m^*} \qquad (A.II,2)$$

ω_m est calculé à partir de ω_T par :

$$\omega_m = \omega_T\left(\frac{4\pi\beta}{\varepsilon_\infty}\cos^2\theta_i + 1\right)^{1/2} \qquad (A.II.3)$$

Si on pose :

$$\lambda = \frac{h\omega_m}{mc^2} \simeq \frac{h\omega_T}{mc^2} \qquad (A.II.4)$$

$$\beta = \beta_\perp \sin^2\theta_i \qquad (A.II.5)$$

$$X = \frac{\omega}{\omega_m} \qquad (A.II.6)$$

$$C_i = \frac{4X}{4+\Delta'-(-1)^i\Delta'} \qquad \text{(A.II.7)}$$

$$A' = X^2(1+\varepsilon_\infty\lambda)-1 \qquad \text{(A.II.8)}$$

$$\Delta' = (A^2+4\lambda\varepsilon_\infty X^2(1-X^2)+16\pi\beta\lambda X^4)^{1/2} \qquad \text{(A.II.9)}$$

$$B' = X^2(1-2\lambda\varepsilon_\infty)-(1-\lambda\varepsilon_\infty) \qquad \text{(A.II.10)}$$

les vecteurs d'onde en fonction de l'énergie s'expriment par

$$k_i^2(\omega) = \frac{m^*\omega^2}{2\hbar\omega_m}\,(A'-(-1)^i\Delta') \qquad \text{(A.II.11)}$$

la densité d'état par

$$N_i(\omega)=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\left(\frac{m^*}{2\hbar}\right)^{3/2}\omega_m^{1/2}\,X|k_i|\,(1+\varepsilon\lambda-(-1)^i\frac{B'}{\Delta'}) \qquad \text{(A.II.12)}$$

la vitesse de groupe :

$$v_{g_i}(\omega)=c\sqrt{2\lambda}\;\frac{|k_i|}{X(1+\varepsilon\lambda-(-1)^i\frac{B'}{\Delta'})} \qquad \text{(A.II.13)}$$

où c est la vitesse de la lumière,

et les composantes excitons :

$$\alpha_i(\omega) = \pi\beta\;\frac{4C_i}{(1-C_i^2)^2+4\pi\beta} \qquad \text{(A.II.14)}$$

Remarque : Dans le domaine de couplage que nous avons considéré, les polaritons qui rayonnent sont pratiquement genre exciton donc

$$\alpha_i(\omega) \simeq 1$$

APPENDICE III

Posons

$$F_{\lambda\lambda'}(\vec{q}) = \int U_\lambda^*(1)\, V_{\lambda'}(1)\, \exp i\, \vec{q}.\vec{1}\, \overrightarrow{d^3 1} \qquad (A,III,1)$$

Avec les définitions (A,III,1) les fonctions (A,I,4) et (A,I,5) de l'appendice I s'écrivent :

$$q_e(\vec{q},\ \lambda,\ \lambda') = F_{\lambda\lambda'}(p_e\ \vec{q})$$

$$q_h(\vec{q},\ \lambda,\ \lambda') = F_{\lambda\lambda'}(-p_h\ \vec{q})$$

La dépendance en $\vec{q}$ de l'élément de matrice (A,I,2) est donnée par :

$$A_{\lambda\lambda'}(\vec{q}) = \frac{1}{q}\left[F_{\lambda\lambda'}(p_e\ \vec{q}) - F_{\lambda\lambda'}(-p_h\ \vec{q})\right]$$

Les fonctions $U_\lambda(1)$ sont les fonctions d'onde d'un atome d'hydrogène modifié. Nous donnons ci-dessous les expressions pour les quatre premiers niveaux de l'exciton caractérisé par les fonctions enveloppes 1S, 2S, $2P_z$, $2P_{\pm}$. Soient {q, θ, φ} les composantes en coordonnées sphériques du vecteur d'onde $\vec{q}$ de phonon et a_0 le rayon de Bohr de l'exciton, dans l'approximation des $\vec{q}$ petits, il vient (développement au premier ordre en q) :

1) Etat initial 1S

- Transition 1S → 1S :

$$A(\vec{q}) \sim \frac{(p_h - p_e)}{2}\, a_0^{\,2}\, q$$

- Transition $1S \rightarrow 2S$:

$$A(\vec{q}) \sim \frac{8 \times 2^6}{3^5 \sqrt{2}} (p_e - p_h)\ a_0{}^2\ q$$

- Transition $1S \rightarrow 2P_z$:

$$A(\vec{q}) \sim i \frac{8 \times 2^5}{3^5 \sqrt{2}}\ a_0 \cos\theta$$

- Transition $1S \rightarrow 2P_{\pm}$

$$A(\vec{q}) \sim \mp i \frac{4 \times 2^5}{3^5} (p_e\ a_0\ e^{\pm i\phi} + p_h\ a_0\ e^{\mp i\phi}) \sin\theta$$

2) Etat initial 2S

- Transition $2S \rightarrow 2P_z$:

$$A(\vec{q}) \sim -3i\ a_0$$

- Transition $2S \rightarrow 2P_{\pm}$:

$$A(\vec{q}) \sim \frac{3i}{\sqrt{2}} (p_e\ a_0\ e^{\pm i\phi} + p_h\ a_0\ e^{\mp i\phi}) \sin\theta$$

3) Etat initial 2P :

- Transition $2P_z \rightarrow 2P_z$:

$$A(\vec{q}) \sim 3(a_0{}^2\ p_h{}^2 - a_0{}^2\ p_e{}^2)\ (1 + 2\cos^2\theta)$$

- Transition $2P_z \rightarrow 2P_{\pm}$:

$$A(\vec{q}) \sim \mp \frac{6}{2} a_0^2 (p_e^2 e^{\pm i\phi} - p_h^2 e^{\mp i\phi}) q \sin\theta \cos\theta$$

- Transition $2P_+ \rightarrow 2P_+$:

$$A(\vec{q}) \sim 3 a_0^2 (\cos^2\theta - 2) (p_e - p_h) q$$

- Transition $2P_+ \rightarrow 2P_-$:

$$A(\vec{q}) \sim 3 a_0^2 (p_e^2 e^{2i\phi} - p_h^2 e^{-2i\phi}) \sin^2\theta$$

REFERENCES

1. Cristal Structures, Wyckoff, Vol. 1, 2nd ed., Intersience

2. J.J. HOPFIELD
   Bull Amer. Phys. Soc., 3, 409 (1958)

3. D.G. THOMAS
   Bull Amer. Phys. Soc., 4, 154 (1959)

4. J.L. BIRMAN
   Phys. Rev. Letters, 2, 157 (1959)

5. M. BALKANSKI et J. des CLOIZEAUX
   Jour. de Phys. et le Rad., 21, 825 (1960)

6. E. GUTSCHE et E. JAHNE
   Phys. Stat. Sol., 19, 823 (1967)

7. E. GUTSCHE et E. JAHNE
   Phys. Stat. Sol., 21, 57 (1967)

8. G.F. KOSTER, J.O. DIMMOCK, R.S. WHEELER, H. STATZ
   Property of the Thirty-two groups, M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts

9. J.J. HOPFIELD and D.G. THOMAS
   Phys. Rev., 122, 35 (1961)

10. D.G. THOMAS and J.J. HOPFIELD
    Phys. Rev., 128, 2135 (1962)

11. D.G. THOMAS, J.J. HOPFIELD and M. POWER
    Phys. Rev., 119, 570 (1960)

12. R.S. KNOX
    Theory of Excitons, Solid State Physics, Supp.n°5

13. D.C. REYNOLDS, C.W. LITTON and T.C. COLLINS
    Physica Status Solidi, 9, 645 (1965)

14. Dito, 12, 3 (1965)

15. T.P. Mc LEAN
    Progress in semiconductors, 5, 52 (1960)
    J. Wiley and Sons, Inc, N.Y.
    ou
    R.J. ELLIOTT
    Phys. Rev., 108, 1384 (1957)

16. M. BORN and K. HUANG
    "Dynamical Theory of Crystal Lattice". Oxford Univ. Press, London and N.Y. (1954)

17. J.J. HOPFIELD and D.G. THOMAS
    J. Phys. Chem. Solids, 12, 276 (1959)

18. J.J. HOPFIELD
Phys. Rev., 112, 1555 (1958)

19. R.L. WEIHER and W.C. TAIT
Phys. Rev., 185, 1114 (1969)

20. C. BENOIT A LA GUILLAUME, A. BONNOT and J.M. DEBEVER
Phys. Rev. Let., 24, 1235 (1970)

21. V.I. CHEREPANOV et V.S. GALISHEV
Soviet Physics Sol. State, 3, 790 (1960)

22. J.J. HOPFIELD
Proceedings of the International Conference on the Physics of semiconductors, Kyoto (1966). Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 21, supplément (1966)

23. R. PLANEL
Thèse de Doctorat 3ème cycle, Paris (1971)

24. AGRANOVICH-GINZBURG
Spatial dispersion in crystal optics. J. Wiley and sons (1966)

25. J.J. HOPFIELD and D.G. THOMAS
Phys. Rev., 132, 563 (1963)

26. STOFFER et ROULET
Communication privée

27. M.S. BRODIN et M.I. STRASHNIROVA
Soviet Physics Solid State, 4, 1798 (1963)

28. C.H. HENRY et K. NASSAU
Phys. Rev. B., 1, 1628 (1970)

29. E. GROSS, S. PERMOGOROV and B. RAZBIRIN
J. Phys. Chem. Solids, 27, 1647 (1966)

30. W.C. TAIT, D.A. CAMPBELL, J.P. PACKARD and R.L. WEIHER
II, VI Semi conducting Compounds, 1967 International conference, Ed. D.G. Thomas (Benjamin)

31. C. BENOIT A LA GUILLAUME, J.M. DEBEVER and F. SALVAN
Phys. Rev., 177, 567 (1969)

32. J.M. DEBEVER
Thèse d'Etat, Paris (1968)

33. G. LAMPEL
Thèse d'Etat, Orsay (1968)

34. G. LAMPEL
Phys. Rev. Let., 20, 491 (1968)

35. J.O. DIMMOCK
Semiconductors and Semimétals, Vol. III, Willardson Beer

36. R.R. PARSONS
Canadian Journ. of Physics, 49, 1850 (1971)

Phys. Rev. Let., 20, 1152 (1970)

37. A. ABRAGHAM and B. BLEANEY
Electron paramagnetic resonance of transition ions
(Clarendon Press, Oxford, England) p. 115

38. Y. YAFET
Solid State Physics, Vol. 14, Academic Press

39. E.F. GROSS, A.I. EKIMOV, B.S. RAZBIRIN and V.I. SAFAROV
JEPT Letters, 14, 70 (1971)

40. Y. TOYOZAWA
Progress of theoretical Physics, 20, 53 (1958)